

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Tatiana Kolářová

Studium interakce systémů oxid ceru-kov s plyny - oxidace oxidu uhelnatého a dekompozice metanolu

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: F5 Fyzika povrchů a rozhraní

Praha 2016

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 14. 7. 2016

Tatiana Kolářová

Veľká vďaka patrí môjmu školiteľovi Doc. RNDr. Václavovi Nehasilovi, Dr. za odborné vedenie počas celého štúdia, rady pri plánovaní experimentov, dlhé diskusie pri interpretácii výsledkov, trpezlivosť a ústretovosť. Ďalej by som chcela poďakovať kolegom, hlavne Mgr. Kláre Ševčíkovej Ph.D., Mgr. Michalovi Václavů a RNDr. Ing. Tomášovi Skálovi, Ph.D. za pomoc pri experimentoch, cenné odborné rady a diskusie. V neposlednom rade ďakujem vedúcemu skupiny povrchov prof. RNDr. Vladimírovi Matolínovi, DrSc. za možnosť pôsobiť na viacerých zahraničných vedeckých pracoviskách a týmto nadobudnúť cenné skúsenosti a výsledky. Moje poďakovanie patrí tiež všetkým kolegom z Katedry fyziky povrchů a plazmatu za pomoc pri riešení problémov rôzneho druhu. Ďalej ďakujem Dr. Toshiyuki Mori, ako aj ostatným kolegom z inštitútu NIMS v Japonsku za pomoc a ochotu pri riešení technických a iných problémov a pomoc pri experimentoch. Zároveň by som rada poďakovala rodine a priateľom za výraznú podporu a pomoc, hlavne Ing. Jakubovi Kolářovi, Ph. D. za nesmiernu trpezlivosť.

Název práce: Studium interakce systémů oxid ceru-kov s plyny - oxidace oxidu uhelnatého a dekompozice metanolu

Autor: Tatiana Kolářová

Katedra/Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Dizertační práce je venovaná štúdiu dvoch typov katalytických systémov na báze oxid céru-kov. Systémy boli charakterizované rôznymi metódami analýzy povrchov. Prvá časť sa zaoberá vplyvom parametrov prípravy na charakter zlatých nanočastíc deponovaných z roztoku na naprašovanú vrstvu oxidu céru. Katalytická aktivita pripravených systémov $\text{Au/CeO}_x(\text{C})/\text{Si}$, obsahujúcich častice s priemernou veľkosťou 4-10 nm, bola testovaná pri CO oxidácii za atmosférického tlaku. Výsledky ukazujú, že so zvyšujúcim sa množstvom zlata na povrchu vzoriek zaznamenávame počas reakcií rastúcu produkciu CO_2 .

Práca sa ďalej zaoberá prípravou inverzného modelového systému $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$. Na tomto systéme bola sledovaná adsorpcia metanolu za nízkych teplôt a jeho rozklad pri následnom ohreve. Z prezentovaných výsledkov je zrejmé, že rozklad metanolu na inverzných systémoch $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ prebieha odlišným spôsobom ako v prípade čistej platiny a hrubej vrstvy $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$. Vplyv na priebeh rozkladu metanolu a prítomnosť konkrétnych fragmentov má stupeň oxidácie vrstvy CeO_x , ako aj jeho množstvo. V prípade oxidovaných vrstiev skúmaného systému dochádza po ohreve k úplnému rozkladu a desorpcii uhlíkatých zvyškov po rozklade metanolu, čo predstavuje výhodu ako anódový materiál v palivových článkoch. Prednosťou redukovaných vrstiev je výrazná dekompozícia metanolu už za nízkych teplôt.

Klíčová slova: Au/CeO_2 , CO oxidácia, $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, rozklad metanolu

Title: Study of cerium oxide-metal interaction with gases – carbon monoxide oxidation and methanol decomposition

Author: Tatiana Kolářová

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Dissertation thesis is focused on the study of two catalytic systems on the basis of cerium oxide-metal. The systems were characterized by various methods of surface analysis. The first part of the work concerns influence of the preparation parameters on the character of gold nanoparticles deposited onto the sputtered cerium oxide layers from a solution. Catalytic activity of prepared Au/CeO_x/(C)/Si systems, containing particles with the mean sizes of 4-10 nm, was tested toward CO oxidation at atmospheric pressure. The results show that with increasing amount of gold present on the samples, also the productivity of CO₂ during the reactions grows.

The work is further focused on the preparation of an inverse model CeO_x/Pt(111) system. On this system, adsorption of methanol at low temperatures and its decomposition during a heating was studied. It is apparent from presented results that the decomposition of methanol on the inverse CeO_x/Pt(111) systems behaves in a different way than on a clean platinum sample or a thick CeO₂/Pt(111) layer. Oxidation state of a cerium oxide layer and also its amount influence the methanol decomposition and the presence of particular methanol fragments. Heating of oxidized samples after methanol adsorption leads to a complete decomposition and desorption of carbonate species, which means an advantage in fuel cell application as anode material. Benefit of reduced samples is substantial decomposition of methanol already at low temperatures.

Keywords: Au/CeO₂, CO oxidation, CeO_x/Pt(111), methanol decomposition

OBSAH

ÚVOD

1. Úvod do problematiky	1
1.1 Heterogénna katalýza	1
1.1.1 Trojcestný katalyzátor	3
1.1.2 Palivové články	3
1.1.3 Metanolové palivové články	4
1.2 Súčasný stav skúmanej problematiky	5
1.2.1 Cér a jeho oxidy	5
1.2.2 Zlato v katalýze	7
1.2.3 Systémy Au-CeO ₂ a CO oxidácia	9
1.2.4 Platina pri rozklade metanolu	10
1.2.5 Systémy Pt-CeO ₂	11
2. Ciele a forma práce	12
3. Teoretický popis použitých experimentálnych techník	14
3.1 Fotoelektrónová spektroskopia (PES)	14
3.1.1 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)	15
3.1.2 Fotoelektrónová spektroskopia budená synchrotrónovým žiarením (SRPES)	19
3.1.3 Fotoelektrónová spektroskopia budená tvrdým röntgenovým žiarením (HAXPES)	21
3.2 Termodesorpčná spektroskopia (TDS)	22
3.2.1 Metóda molekulárnych zväzkov (MB)	23
3.3 Elektrónová mikroskopia	24
3.2.1 Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM)	25
3.3.2 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)	26
3.4 Difrakcia elektrónov s nízkou energiou (LEED)	27
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	
4. Experimentálne zariadenia	28
4.1 Aparatúra XPS-TDS (KFPP, Praha)	28

4.2. Laboratórium optickej dráhy materiálových vied (MSB, synchrotrón Elettra, Terst)	29
4.3 Experimentálne zariadenia v National Institute for Materials Science (NIMS, Tsukuba, Japonsko)	30
4.3.1 Systém pre magnetronové naprašovanie	30
4.3.2 Prietokový mikroreaktor	31
4.3.3 XPS zariadenie	32
4.3.4 SPring8 (synchrotrón, Hyogo, Japonsko)	32
4.3.5 Rastrovací elektrónový mikroskop	32
4.3.6 Transmisný elektrónový mikroskop (Queensland, Austrália)	32
5. Metódy prípravy vzoriek	33
5.1 Magnetronové naprašovanie	33
5.2 Vákuové naparovanie	33
5.3 Depozícia-precipitácia	34
VÝSLEDKY	
6. Systém Au/CeO_x	36
6.1 Systém Au/CeO _x /Si	36
6.1.1 Príprava vzoriek	36
6.1.2 Výsledky a diskusia	37
6.1.3 Zhrnutie	44
6.2 Systém Au/CeO _x /C/Si a Pt/CeO _x /C/Si	46
6.2.1 Príprava vzoriek	46
6.2.2 Výsledky a diskusia	48
6.2.2.1 Charakterizácia systémov pomocou metódy SEM	48
6.2.2.2 Charakterizácia systémov pomocou metód XPS a HAXPES	54
6.2.2.3 CO oxidácia	59
6.2.3 Zhrnutie	63
7. Inverzný systém CeO_x/Pt(111)	65
7.1 Adsorpcia a desorpcia CO na inverznom systéme CeO _x /Pt(111)	65
7.1.1 Príprava vzoriek	65
7.1.2 Výsledky a diskusia	66
7.1.2.1 Charakteristika systému	66
7.1.2.2 Adsorpcia a desorpcia CO	69

7.1.3 Zhrnutie	77
7.2 Adsorpcia a dekompozícia metanolu sledované metódami fotoelektrónovej spektroskopie (SRPES, XPS)	78
7.2.1 Príprava vzoriek a detaily adsorpčných experimentov.....	78
7.2.2 Výsledky a diskusia	79
7.2.2.1 Charakterizácia vzoriek	79
7.2.2.2.a Adsorpcia a dekompozícia metanolu – referenčné merania.....	83
7.2.2.2.b Adsorpcia a dekompozícia metanolu na inverznom systéme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ - vplyv oxidačného stavu CeO_x	90
7.2.2.2.c Adsorpcia a dekompozícia metanolu na inverznom systéme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ - vplyv hrúbky CeO_x vrstvy	96
7.2.2.2.d Vplyv adsorpcie a dekompozície metanolu na oxidačný stav vrstvy CeO_x	101
7.2.3 Zhrnutie	107
7.3 Adsorpcia a dekompozícia CH_3OH na inverznom systéme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ sledované metódou TDS	
7.3.1 Charakterizácia vzoriek $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ použitých pri adsorpčných a desorpčných experimentoch	110
7.3.2 Adsorpcia a dekompozícia CH_3OH	112
7.3.3 Zhrnutie	119
7.4 Porovnanie výsledkov SRPES, XPS s výsledkami TDS adsorpcie a dekompozície metanolu.....	121
8. Záver	124
8.1 Systém $\text{Au}/\text{CeO}_x/\text{Si}$	124
8.2 Systém $\text{Au}/\text{CeO}_x/\text{C}/\text{Si}$	125
8.3 Adsorpcia CO na inverznom systéme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$	125
8.4 Adsorpcia a rozklad metanolu na inverznom systéme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$	126
Zoznam použitej literatúry	128
Zoznam použitých skratiek	143
Zoznam tabuliek.....	145

ÚVOD

1. Úvod do problematiky

1.1 Heterogénna katalýza

Koncept katalýzy bol prvýkrát predstavený Berzéliom na začiatku 19. storočia ako proces, pri ktorom je rýchlosť chemickej reakcie zvýšená za prítomnosti látky, ktorá sa počas tejto reakcie nemení [1]. Dnes je katalýza neoddeliteľnou súčasťou stále väčšieho počtu dôležitých priemyselných reakcií. Predovšetkým heterogénna katalýza, pri ktorej je katalyzátor v inej fáze ako reaktanty. Vo väčšine prípadov tvorí katalytický materiál pevná látka a reaktanty sú v plynnej fáze. Heterogénna katalýza je základom procesov ako napr. spracovanie ropy, syntéza organických zlúčenín, získavanie elektrickej energie pomocou palivových článkov či znižovanie a odstraňovanie znečistenia životného prostredia. Mimoriadny vzostup preto zaznamenala koncom 20. storočia s rozvojom automobilového a petrochemického priemyslu a aj vďaka stále väčšiemu záujmu o životné prostredie a hľadaniu nových, „čistých“ zdrojov elektrickej energie. Problematikou katalýzy sa zaoberá množstvo publikácií aj odborných článkov, napríklad [2, 3, 4].

Heterogénny katalyzátor je veľmi často tvorený časticami prechodného kovu, husto dispergovanými na povrchu porézneho oxidu kovu. Častice kovu, prípadne ich rozhranie s podložkou predstavujú aktívne miesta pre chemické reakcie. Aby sa relatívne zvýšila plocha ich povrchu, deponované častice sú čo najmenšie. Veľkosti nesených častíc sa pohybujú v mikro- až nanometrickej škále. Aktívny kov tvorí takto približne len 1% hmotnosti katalyzátora [5]. Veľká plocha oxidu je taktiež dôležitá k vysokej efektívnosti katalyzátora. Okrem vysokej porézności majú niektoré podložky schopnosť sa priamo podieľať na katalytických reakciách, nazývame ich aktívne [6, 7].

V praxi používané katalyzátory sú často navrhované empiricky tak, aby mali čo najvyššiu reaktivitu. Avšak detailné porozumenie procesov zodpovedných za túto aktivitu je značne zložitá. Na priebeh katalytickej reakcie majú totiž vplyv mnohé faktory, akými sú napríklad morfológia povrchu, veľkosť častíc, ich hustota, typ

oxidickej podložky, interakcia kovu s podložkou, teplota v priebehu reakcie a mnoho ďalších [5].

Výskum v tejto oblasti výrazne posunulo zavedenie UHV (Ultra High Vacuum – ultravysoké vákuum) techniky v 60tych rokoch minulého storočia. Vďaka nej bolo možné pripravovať tzv. modelové systémy [8, 9]. Modelový katalytický systém, podobne ako katalyzátor reálny, sa zväčša skladá z podložky z oxidu kovu, na ktorú je deponovaný katalyticky aktívny kov. Avšak na rozdiel od reálneho, modelový katalyzátor je tvorený vákuovo čistými materiálmi, dobre definovanými tenkými vrstvami, orientovanými povrchmi. Pomocou vákuového naparovania alebo naprašovania sme schopní pripraviť tenké vrstvy oxidov či kovov s požadovanou hrúbkou alebo deponovať materiál vo forme častíc. Ako podložky, ale aj samotné katalytické materiály sú v rámci základného výskumu často používané monokryštály kovov alebo oxidov, ktorých povrchy sú vyleštené do rôznych orientácií.

Alternatívou k bežným modelovým systémom (kov na podložke oxidu) sú tzv. inverzné systémy, kde je oxid deponovaný v malom množstve na povrch kovu. Množstvo oxidu na povrchu kovu a tým aj veľkosť rozhrania kov-oxid je možné jednoducho kontrolovať podmienkami depozície. Pri malom množstve oxidu dochádza počas katalytickej reakcie k podstatne výraznejšej oxidácii či redukcii. Toto usporiadanie teda umožňuje lepšie sledovať zmeny oxidačného stavu oxidu, ako aj úlohu rozhrania kov-oxid počas reakcie [10, 11, 12].

UHV technika umožňuje nielen vytváranie a uchovávanie takýchto systémov, ale aj ich charakterizáciu prostredníctvom mnohých spektroskopických, mikroskopických, difrakčných a iných metód. Tieto nám pomáhajú získavať informácie napríklad o morfológií, kryštalickej štruktúre, chemickom zložení alebo elektronickej štruktúre povrchu. Priamo v ultravákuovej aparatúre je možné testovať reaktivitu systémov pri katalytických reakciách. Modelový systém je vystavený prúdom plynov a pomocou hmotnostných spektrometrov detekujeme vývoj reakcie, jej medziprodukty a výsledné produkty.

Štúdium modelových katalytických systémov prináša teda vzácne informácie o priebehoch chemických reakcií, ako aj povahe aktívnych miest. Na jeho základe je možné upraviť alebo navrhnúť nové zloženie katalyzátoru a optimalizovať podmienky katalytického procesu.

1.1.1 Trojcestný katalyzátor

Jednou z najrozšírenejších aplikácií heterogénnej katalýzy v praxi je trojcestný katalyzátor, ktorý slúži na elimináciu škodlivých výfukových plynov v automobiloch [13, 14]. Pri dostatočnej teplote (670-1070 K) dochádza na povrchu katalyzátoru k vzájomnej reakcii oxidantov a redukčných činidiel:

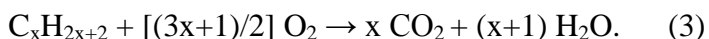
1. Redukcia oxidov dusíka:



2. Oxidácia oxidu uhoľnatého:



3. Oxidácia nezhorených uhl'ovodíkov:



K plynulej a efektívnej konverzii výfukových plynov dochádza vtedy, keď je dodržaný stechiometrický pomer vzduchu a paliva v zmesi. Počas jazdy v reálnych podmienkach sa však tento pomer môže meniť a dochádza k stavom, kedy zmes obsahuje viac vzduchu (tzv. chudobná) alebo viac paliva (tzv. bohatá). Preto sa ako súčasť katalyzátorov používajú redukovateľné oxidy, ktoré majú schopnosť podľa vonkajších podmienok kyslík do reakcie poskytovať alebo ho skladovať. Táto schopnosť oxidov sa nazýva Oxygen Storage Capacity (OSC) [15]. Medzi oxidy schopné ľahko sa oxidovať a redukovať patria napríklad CeO_x , SnO_x , ZnO_x a ďalšie [16, 17, 18].

1.1.2 Palivové články

Jedným z ďalších dôležitých využití katalytickej reakcie v praxi, ktoré postupne nadobúda stále výraznejšie uplatnenie, sú palivové články [19]. Palivové články sa dostávajú do popredia so zvyšujúcim sa dôrazom na ochranu životného prostredia a hľadaním zdrojov energie, ktoré majú naňho čo najmenší negatívny vplyv. Elektrická energia sa v nich získava pomocou chemických reakcií z paliva za prítomnosti oxidačného činidla. Hlavnými časťami palivového článku je anóda, katóda a elektrolyt, umiestnený medzi nimi. Vodík, ktorý najčastejšie slúži ako palivo, je privádzaný na katalytický povrch anódy. Tu je ionizovaný na H^+ a uvoľnené elektróny sú vonkajším obvodom cez spotrebič privádzané na katódu.

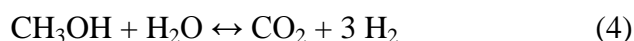
Vodíkové ióny prechádzajú ku katóde cez elektrolyt. Na katóde dochádza k reakcii s kyslíkom za vzniku vody. Napätie produkované jedným článkom je približne 0,5-0,7 V. Zapojením niekoľkých článkov do série sa zabezpečí napätie dostatočné na prevádzku napájaného zariadenia. Palivové články sú stabilným zdrojom energie pokiaľ majú zabezpečený prísun paliva a kyslíku.

Podľa materiálu použitého elektrolytu, prevádzkovej teploty alebo druhu paliva sa palivové články delia na viacero druhov. Typ palivových článkov, u ktorých je elektrolyt tvorený polymérovou membránou (Polymer membrane fuel cell - PEMFC) predstavuje vďaka nízkej prevádzkovej teplote (320-370 K) perspektívny zdroj energie pre použitie nielen v menších prenosných zariadeniach, akými sú napríklad mobilné telefóny, notebooky, atď., ale aj v dopravných prostriedkoch [20]. Palivových článkov s polymérovou membránou existuje podľa typu paliva viacero druhov, napríklad biologické, etanolové či metanolové. Predkladaná práca sa zaoberá posledným z vymenovaných druhov. Metanolové palivové články bližšie popíšeme v nasledujúcej podkapitole.

1.1.3 Metanolové palivové články

Nevýhodou použitia paliva akým je vodík sú komplikácie spojené s jeho skladovaním a transportom. Sľubnými spôsobmi získavania paliva je reformácia uhlíkovodíkov a alkoholov, napríklad metanolu. Metanol je najjednoduchší alkohol a poskytuje ako zdroj vodíka pre palivové články viacero výhod, nízka teplota reformácie – 470-570 K, je biologicky odbúrateľný a za atmosférických podmienok tekutý, vďaka čomu je z hľadiska bezpečnosti a stability vhodným zdrojom energie. Palivové články, pri ktorých sa vodík získava reformáciou metanolu, sa nazývajú metanolové palivové články (Direct methanol fuel cell - DMFC) [21, 22, 23].

Reakciu reformácie metanolu odohrávajúcu sa na anóde môžeme napísať ako [24]:

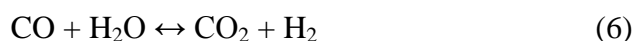


Reakcia prebieha v nasledujúcich krokoch:

1. Rozklad metanolu:



2. Konverzia vodného plynu (Water Gas Shift - WGS):



Dôležitou úlohou je minimalizácia produkcie CO, ako vedľajšieho produktu, ktoré za nízkych teplôt znižuje katalytickú účinnosť anódy [24, 25, 26].

1.2 Súčasný stav skúmanej problematiky

V predkladanej dizertačnej práci sa venujeme dvom rôznym heterogénnym katalytickým systémom. Ich spoločným menovateľom je oxid céru, ktorý má, ako aktívna podložka, schopnosť podporiť katalytickú reakciu. V podkapitole 1.2.1 sú vlastnosti céru a jeho oxidov v krátkosti priblížené. Prvým zo skúmaných systémov je Au/CeO_x, na ktorom bola testovaná CO oxidácia. Problematikou zlata v katalýze sa zaoberá podkapitola 1.2.2, priblíženie výskumu, ktorý bol vykonaný na systémoch Au/CeO_x v predchádzajúcich rokoch prináša podkapitola 1.2.3. Druhým zo skúmaných systémov je inverzný systém CeO_x/Pt(111), s využitím pri rozklade metanolu. Rozkladu metanolu na čistej platine sa venuje podkapitola 1.2.4, vplyvu prítomnosti oxidu céru u systémoch s platinou sa zaoberá podkapitola 1.2.5.

1.2.1 Cér a jeho oxidy

Cér je prvkom zo skupiny lantanoidov s elektrónovou konfiguráciou [Xe] 6s²4f¹5d¹. Kovový cér ochotne reaguje s kyslíkom za vzniku oxidu céru. Dva najobvyklejšie oxidačné stavy sú Ce⁴⁺ (prázdna 4f hladina) a Ce³⁺ (jeden elektrón lokalizovaný na hladine 4f), ale v závislosti na teplote a tlaku kyslíku v okolí sa vytvárajú oxidy céru v rôznych medzistavoch.

Materiály s obsahom céru alebo jeho oxidov nachádzajú uplatnenie v širokej škále odvetví. Oxid céru slúži napríklad ako brúsny a leštiaci prostriedok na sklené materiály, pridaním zmesí s cérom sa dosahujú zmeny optických vlastností skiel. Sulfidy céru slúžia na zafarbovanie skiel a keramiky, v kombinácii oxidu céru so zirkónom vznikajú materiály s veľkou tvrdosťou. Vďaka vysokej afinite céru ku kyslíku a síre nachádza využitie v metalurgii pri odstraňovaní týchto prvkov z tavenín [15].

Jedno z najdôležitejších uplatnení nachádzajú oxidy céru v katalýze. Sú používané v petrochemickom priemysle pri krakovaní ropy, vďaka dobrej iónovej vodivosti sa využívajú ako elektrolytický materiál v palivových článkoch s tuhými

oxidmi (Solid oxide fuel cell - SOFC) a takisto už veľa rokov tvoria kľúčovú súčasť trojcestných katalyzátorov [27, 28, 29]. Oxidy céru majú schopnosť rýchlo reagovať na vonkajšie podmienky počas bohatej a chudobnej fáze spaľovania paliva. Pri prebytku vzduchu sú schopné kyslík uskladniť a poskytnúť ho do reakcie pri podmienkach na kyslík chudobnejších. Oxidačný stav sa pri tom mení z Ce^{4+} na Ce^{3+} a naopak. Oxidy céru sa preto radia k materiálom so schopnosťou OSC.

Od oxidov dávnejšie bežne používaných ako podložky v katalyzátoroch (Al_2O_3 , SiO_2 alebo ZrO_2), sa oxid céru líši vysokou pohyblivosťou kyslíku v povrchovej vrstve [6]. Počas redukujúcich podmienok je tento kyslík ľahko odstrániteľný, vzniká nestechiometrický oxid céričitý (CeO_{2-x} , $0 \leq x \leq 0,5$). V povrchovej vrstve sa tvoria ióny Ce^{3+} , ktoré sú kompenzované prítomnosťou kyslíkových vakancií (O^{2-}). Oxid céričitý si aj počas redukcie zachováva pôvodnú kryštalickú štruktúru až do teplôt približne 900 K. Takto redukovaný oxid céru môže byť znovu plne oxidovaný v prítomnosti kyslíka alebo atmosférického vzduchu. Miera oxidovateľnosti a redukovateľnosti a ich rýchlosť závisí predovšetkým na ploche a štruktúre povrchu oxidu céru a teda na spôsobe jeho prípravy.

Okrem vlastností skladovania a poskytovania kyslíka do reakcie môžu aktívne podložky ovplyvniť aj katalytické či elektronické vlastnosti kovových častíc prostredníctvom vytvorenia chemickej väzby alebo prenosu elektrónov. Tento vplyv oxidickej podložky má v mnohých prípadoch za následok výrazné zlepšenie aktivity daného systému v porovnaní so samotným kovom, prípadne s inou, neaktívnou podložkou [26, 30, 31]. Bolo zistené, že oxid céru dokáže podporiť reaktivitu kovu vďaka dobrej oxidovateľnosti a redukovateľnosti, ale aj priamo interakciou s deponovaným kovom a tvorbou kyslíkových vakancií a Ce^{3+} defektov v blízkosti rozhrania kov-oxid [32, 33, 34, 35, 36]. V priebehu katalytických reakcií (napr. pri oxidácii CO) interagujú molekuly plynov, adsorbované na kovových časticách, s kyslíkom z oxidu céru a vďaka jeho mobilite sú na rozhraní s kovom oxidované [31, 37].

Okrem vyššie spomínaných vlastností môže podložka z oxidu céru prispieť k reaktivite systémov aj vďaka svojej morfológii. Viaceré štúdie sa zaoberali prípravou polykryštalického oxidu céru metódou magnetronového naprašovania [38, 39], pomocou ktorej vznikajú vrstvy s dobre definovanou hrúbkou, zložením a taktiež umožňuje depozíciu materiálu na podložky voliteľných tvarov a veľkostí. Naprašované vrstvy oxidu céru nachádzajú preto široké využitie nielen v mnohých

oblastiach katalýzy [40, 41], ale napríklad aj v rôznych polovodičových a supravodičových technológiách [42, 43].

Nedávne štúdie [44, 45] ukázali, že naprašovaním oxidu céru na rôzne druhy uhlíka (napr. nanotrúbky, skelný uhlík – z angl. „glassy carbon“, amorfna naprášena vrstva uhlíka či uhlíková fólia) vznikajú vysoko porézne štruktúry. Autori týchto štúdií došli k záveru, že štruktúra a porozita vrstiev závisí na podmienkach pri naprašovaní, množstve deponovaného materiálu a taktiež na type uhlíkovej podložky. Výhodou týchto vrstiev, okrem veľkej plochy, je aj množstvo aktívnych miest (napr. defekty a hranice zŕn) a navyše, uhlík podporuje redukciu vrstvy CeO_x a tvorbu stavov Ce^{3+} [41, 46]. Viaceré takto pripravené nanoporézne vrstvy oxidov céru sú dopované kovmi (Pt^{n+} - CeO_x , Au - CeO_2) a testované pre použitie napr. v palivových článkoch [30, 40, 41, 47].

V predkladanej dizertačnej práci boli ako podložka pod zlaté nanočastice použité vrstvy oxidu céru. Výsledky týchto experimentov sú popísané v kapitole 6.

1.2.2 Zlato v katalýze

Dlhú dobu bolo zlato považované za katalyticky neaktívne. Až v druhej polovici minulého storočia sa objavili štúdie zaoberajúce sa katalytickými vlastnosťami zlata naneseného na SiO_2 a Al_2O_3 pri hydrogenácii alkénov [48]. Už o niekoľko rokov neskôr Haruta predstavil systémy zlatých nanočastíc dispergovaných na podložkách oxidov prechodných kovov (Fe, Co, Ni), ktoré mali nezvykle vysokú aktivitu pri nízкотеплотnej CO oxidácii [49]. Tieto počiatkové úspechy viedli k záujmu mnohých vedcov o katalytické vrstvy s prítomnosťou zlata pre uplatnenie v rôznych aplikáciách. Odvtedy sa zlato vo forme malých častíc nanesených na podložke oxidov používa ako katalyzátor v rade priemyselne dôležitých reakcií ako napríklad selektívna oxidácia CO, selektívna oxidácia uhl'ovodíkov, epoxidácia propénu, selektívna redukcia NO uhl'ovodíkmi pri vysokej koncentrácii kyslíka či selektívna hydrogenácia [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57].

Vzhľadom k nižšej cene zlata voči bežne používaným katalyticky veľmi aktívnym kovom ako platina či paládium, je v posledných rokoch vyvíjané nemalé úsilie o nahradenie týchto kovov v niektorých priemyselne významných katalytických aplikáciách zlatom [58, 59]. Pri nízkych teplotách vykazujú systémy s prítomnosťou zlata dokonca vyššiu aktivitu ako konvenčne pripravované platinové

a paládiové katalyzátory [60, 61]. Nízkoteplotnou CO oxidáciou katalyzovanou systémami zlatých nanočastíc sa preto zaoberali mnohé štúdie [58, 59, 62, 63], venujeme sa jej aj v predkladanej dizertačnej práci.

Hlavným cieľom doterajšieho výskumu na túto tému bolo objasnenie pôvodu výnimočnej aktivity spomínaných systémov a pochopenie procesu oxidácie CO pomocou zlatých nanočastíc. Jednotlivé publikované práce sa líšia jednak metódami prípravy katalytických systémov, ako aj podmienkami testovania CO oxidácie (tlak a vzájomný pomer použitých plynov) a metódami charakterizácie. Je známe, že katalytická aktivita systémov s prítomnosťou zlata závisí na viacerých faktoroch. Jedným z najvýznamnejších je veľkosť častíc a interakcia týchto častíc s podložkou, ktoré môžeme ovplyvniť voľbou metódy prípravy skúmaných systémov [60, 64].

Zlato je vo forme častíc nanášané na podložku oxidov pomocou fyzikálnych alebo chemických metód. Vyparovanie vo vákuu alebo magnetrónové naprašovanie sú najčastejšími fyzikálnymi metódami [65, 66, 67, 68, 69]. Z chemických metód sú najpoužívanejšie impregnácia (Incipient wetness impregnation), koprecipitácia (Coprecipitation) a depozícia-precipitácia (Deposition-precipitation - DP) [70, 71, 72, 73].

Najvýraznejšia katalytická aktivita zlata bola zaznamenaná u systémov s veľkosťami častíc do 5 nm [69, 74, 75, 76]. Podľa Harutu [77] je na prípravu vysoko dispergovaných častíc s priemernou veľkosťou do 4 nm najvhodnejšia chemická metóda depozície-precipitácie. Charakter pripravených častíc je v tomto prípade však výrazne ovplyvnený podmienkami prípravy (pH, koncentrácia, teplota roztoku, teplota kalcinácie či redukcie, typ podložky).

Ako podložky, ktoré dokážu podporiť katalytickú aktivitu zlata sú používané viaceré redukovateľné oxidy kovov (CeO_2 , TiO_2 , FeO_x či Y_2O_3). Oxidy céru majú mnohé výhody a často sa javia ako najvhodnejšie [78, 79]. Podrobnejšie sa systémom zlata a oxidu céru budeme venovať v nasledujúcej časti.

1.2.3 Systémy Au-CeO₂ a CO oxidácia

Au/CeO_x sa ukázal ako veľmi aktívny a stabilný katalyzátor pre nízko teplotné reakcie ako napríklad CO oxidácia a reakcia WGS (vzťah (6)) (do teplôt približne 670 K) [74, 79, 80, 81]. Bolo zistené, že jedným z kľúčových faktorov majúcich vplyv na reaktivitu je spôsob prípravy a morfológia oxidu céru [80, 82, 83]. Výsledkom štúdií je fakt, že nestechiometrický oxid céru vo forme nanočastíc je oproti dobre orientovaným vrstvám CeO₂(111) schopný lepšie stabilizovať zlato. Zlaté nanočastice sa totiž primárne tvoria na hranách schodov alebo bodových defektoch, akými sú napríklad Ce³⁺, ktorých počet rastie s mierou redukovanosti oxidu céru [82]. Tieto rozdiely v morfológií majú následne vplyv na charakter deponovaného zlata. V článku [82] bolo zlato po depozícii pri nízkej teplote (~100 K) na povrchu v stave Au^{δ+}. Zatiaľ čo na orientovanom povrchu CeO₂(111) sa po ohreve na 300 K mení na kovové, v prípade nanokryštalického CeO_x zostáva kladne nabitý aj po ohreve. Autori tento jav vysvetľujú silnou interakciou medzi zlatom a nanočasticami céroxidu a následným prerozdelením náboja.

Interakcia zlata a oxidu céru bola predmetom desiatok teoretických štúdií. V mnohých z nich sa autori snažili objasniť charakter aktívnych miest pre depozíciu zlata na povrchu oxidu céru. V článku [79] autori pomocou metódy DFT (Density Functional Theory) porovnali energie pri adsorpcii atómu zlata na stechiometrických povrchoch CeO₂(111), (110) a na cérovej a kyslíkovej vakancii. Z výsledkov vyplynulo, že zlato je najlepšie adsorbované na Ce vakancii. V tomto prípade dochádza tiež k výrazným zmenám v okolí adsorbovaného atómu. Vytvára sa kyslíková vakancia a kyslík v blízkosti zlatého atómu sa stáva vysoko reaktívnym v porovnaní so stechiometrickým povrchom oxidu céru.

Jednou z najrozporupľnejších otázok týkajúcich sa aktivity zlatých katalytických systémov je, ktorý z oxidačných stavov zlata je zodpovedný za príslušnú vysokú aktivitu toho ktorého systému. Autori sa aj po mnohých rokoch výskumu názorovo rozchádzajú. V niektorých prípadoch je vysoká aktivita pripisovaná zlatým kovovým časticiam [84], v iných výhradne oxidovaným stavom [85], alebo ešte konkrétnejšie stavu Au³⁺ [59]. Existujú však aj názory [60], podľa ktorých sa na katalytickej oxidácii CO podieľajú oba stavy. Častice zlata sú v tomto prípade tvorené stavom Au⁰ a ich rozhranie s podložkou je tvorené oxidovaným zlatom Au³⁺. CO molekula sa adsorbuje na povrchu častice. K jej oxidácii však

dochádza na rozhraní častice a podložky oxidu. K procesu oxidácie dochádza za pomoci $-OH$ skupín, nachádzajúcich sa na povrchu, a kyslíkových vakancií, na ktoré sa adsorbuje molekula O_2 .

Výskum systému Au/CeO_x prebiehal aj v skupine povrchov na Katedre fyziky povrchů a plazmatu (KFPP). Metódami fotoelektrónovej spektroskopie bolo sledované zastúpenie jednotlivých oxidačných stavov zlata v systéme Au/CeO_x pripravenom magnetrónovým naprašovaním [86]. Zlato bolo na povrchu prítomné v stavoch Au^{3+} , Au^+ a Au^0 . Bolo zistené, že formácia zlatých iónov je silne závislá na stochiometrii CeO_x .

1.2.4 Platina pri rozklade metanolu

Bežne používané typy anód pre reformáciu metanolu sú tvorené materiálmi na báze medi, kvôli ich vysokej aktivite a CO selektivitě. Nevýhodou týchto materiálov je ich teplotná nestabilita – pri vysokých teplotách dochádza k zmenám morfológie a tým i k deaktivácii [24]. Preto existuje intenzívna snaha o vývoj a aplikáciu nových materiálov pre použitie v anódach palivových článkov.

Aj napriek nevýhode v nižšej produkcii vodíka sa ukázali kovy VIII B skupiny (napr. Pt , Pd , Ru , Rh , Ni) vďaka svojej stabilite a porovnateľnej selektivitě zaujímavé pre nahradenie doteraz používaných anódových materiálov [24, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94]. Predovšetkým platina zaujala pozornosť svojou schopnosťou účinne rozkladať metanol a našla preto uplatnenie práve v DMFC.

V minulosti boli vykonané mnohé modelové štúdie využívajúce termodesorbčné a spektroskopické metódy zaoberajúce sa adsorpciou a rozkladom metanolu na povrchu platiny [87,88]. Bolo zistené, že metanol adsorbuje na platine pri nízkych teplotách (približne 100 K). S postupným ohrevom dochádza k jeho dekompozícii. Produkty dekompozície sú závislé na stave povrchu pri adsorpcii metanolu (čistý alebo preadsorbovaný kyslíkom) a aj na jeho teplote [87, 88]. Podľa výsledkov prvej spomenutej štúdie sa metanol pri takto nízkych teplotách adsorbuje na povrchu $Pt(111)$ vo forme multivrstiev. Zatiaľ čo na čistom povrchu sa nad 140 K rozkladá a na povrchu zostáva adsorbované CO a H_2 , na povrchu preadsorbovanom kyslíkom sa tvoria najprv metoxy skupiny (CH_3O-) a voda, ktoré sa nad 170 K rozkladajú a na povrchu opäť zostáva CO a H_2 .

Vysoká cena platiny a ďalších kovov používaných pri katalytických reakciách podporuje snahu o zníženie ich množstva v daných systémoch. Častokrát sa drahý kov v malom množstve deponuje na podložku z oxidu [92, 93, 94], ktorý sa na reakcii aktívne podieľa a zvyšuje aktivitu celého systému. Vhodným predstaviteľom oxidov s takýmito vlastnosťami je práve oxid céru.

1.2.5 Systémy Pt-CeO₂

Výsledky viacerých experimentálnych i teoretických štúdií systémov CeO₂(111) [95, 96, 97, 98] potvrdili na týchto povrchoch adsorbciu a dekompozíciu metanolu za nízkych teplôt (110 K). V práci [96] dokonca aj pri 300 K. Ukázalo sa, že metanol je v prípade oxidu céru veľmi účinné redukčné činidlo [94, 95, 97], miera redukcie oxidu céru rastie s množstvom kyslíkových vakancií, ktoré podporujú adsorbciu metanolu. V závislosti na morfológii a stave povrchu oxidu céru (plne oxidovaný alebo s prítomnosťou kyslíkových vakancií) sa líši aj zastúpenie a výskyt medziproduktov pri dekompozícii metanolu.

Spomínané štúdie dokázali vhodnosť použitia oxidu céru ako aktívnej podložky pre malé množstvo kovu, akým je i platina, pre využitie vo forme anódovej vrstvy v palivových článkoch. V práci [94] autori sledovali adsorbciu a dekompozíciu metanolu na systéme Pt/CeO₂(111)/Cu(111) pomocou rezonančnej fotoelektrónovej spektroskopie. Platina bola na povrch oxidu céru deponovaná pomocou naparovania v hrúbke 0,15 nm. Pri porovnaní s kryštálom Pt(111) (ktorého povrch bol zdrsnený Ar⁺ bombardovaním) bolo zistené, že systém s prítomnosťou oxidu céru vykazuje podobnú reaktivitu. Povrch Pt/CeO₂(111) je schopný silnejšej väzby metoxy skupiny, vzniknutej rozkladom metanolu po adsorbcií na povrchu. Toto podporuje ďalší rozklad metoxy skupiny až na CO. Štiepením väzby C-O vzniká uhlík. Tento je však odstránený už pri ohreve na približne 500 K. Vďaka vysokej efektívnosti voči dekompozícii metanolu a odolnosti voči otrave systému CO, Pt/CeO₂(111) sa javí ako výhodný pre použitie v DMFC.

Hlbšie pochopenie a detailná štúdia reakčného mechanizmu dekompozície metanolu na povrchu katalyzátorov je nutná k pochopeniu prebiehajúcich dejov a návrhu systémov s vyššou účinnosťou. Takisto je nutné skĺbiť výsledky modelových štúdií s výsledkami testovania reálnych katalyzátorov pri atmosférických podmienkach.

2. Ciele a forma práce

Predkladaná dizertačná práca sa venuje štúdiu systémov oxid céru-kov pre využitie v heterogénnej katalýze. Experimenty v tejto práci sa týkajú dvoch katalytických systémov.

V prvom prípade bolo naším cieľom pripraviť katalytické vrstvy $\text{Au/CeO}_x/(\text{C})\text{Si}$ kombináciou chemických a fyzikálnych metód. Systém mal obsahovať veľký počet zlatých nanometrických častíc s veľkosťou 2-5 nm kvôli dosiahnutiu vysokej katalytickej aktivity. Aktivita mala byť testovaná pri CO oxidácii za atmosférického tlaku, teda pri podmienkach blížiacich sa reálnym katalyzátorom. Experimenty na systémoch $\text{Au/CeO}_x/(\text{C})\text{Si}$ boli vykonávané počas ročného pobytu autorky v inštitúte NIMS (National Institute for Material Science, Tsukuba, Japonsko).

Druhým skúmaným bol inverzný modelový systém $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$. Cieľom experimentov v druhej časti predloženej práce bolo sledovanie rozkladu metanolu metódami fotoelektrónovej spektroskopie a termodesorpčnej spektroskopie. Porovnaním výsledkov týchto metód je možné dosiahnuť komplexnejšie porozumenie procesov pri rozklade metanolu na povrchu inverzných systémov. Zároveň bolo naším cieľom sledovať vplyv charakteru oxidu céru (oxidačný stav, hrúbka) na proces rozkladu. Experimenty v druhej časti práce boli vykonávané v laboratóriu na KFPP (Praha) a na synchrotróne Elettra (Terst).

Dizertačnú prácu tvoria tri väčšie časti – Úvod (kapitola 1 až 3), Experimentálna časť (kapitola 4 a 5) a Výsledky (kapitola 6 až 8).

Kapitola 1 priblížila problematiku, ktorou sa dizertačná práca zaoberá. V kapitole 3 budú uvedené základné princípy metód používaných pri získavaní výsledkov. Kapitola 4 v Experimentálnej časti oboznamuje čitateľa s konkrétnymi zariadeniami, na ktorých boli experimenty vykonávané a kapitola 5 popisuje princípy metód prípravy vzoriek.

Vzhľadom k rôznorodosti skúmaných systémov sú výsledky experimentov rozdelené do kapitol 6 (systém $\text{Au/CeO}_x/(\text{C})\text{Si}$) a 7 (inverzný systém $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$). V podkapitole 6.1 sa venujeme charakterizácii systému $\text{Au/CeO}_x/\text{Si}$ metódami elektrónovej mikroskopie a fotoelektrónovej spektroskopie a v podkapitole 6.2 systému $\text{Au/CeO}_x/\text{C}/\text{Si}$, u ktorého bola navyše testovaná oxidácia CO. Kapitola 7 je

rozdelená do štyroch podkapitol. V podkapitole 7.1 sa zaoberáme CO oxidáciou na inverznom systéme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ (experimenty vykonávané pomocou metód fotoelektrónovej spektroskopie a termodesorpčnej spektroskopie). Podkapitola 7.2 je venovaná rozkladu metanolu na vrstvách $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ sledovaného pomocou metód fotoelektrónovej spektroskopie. V nasledujúcej podkapitole 7.3 je tento rozklad meraný pomocou termodesorpčnej spektroskopie a podkapitola 7.4 obsahuje porovnanie výsledkov z predchádzajúcich podkapitol 7.2 a 7.3. Na začiatku každej z týchto podkapitol je samostatne uvedená príprava vzoriek pre danú podkapitolu a na konci krátke zhrnutie nameraných výsledkov.

Kapitola 8 obsahuje zhrnutie výsledkov celej dizertačnej práce.

3. Teoretický popis použitých experimentálnych techník

3.1 Fotoelektrónová spektroskopia (PES)

Fotoelektrónová spektroskopia (Photoelectron spectroscopy) je v súčasnosti jednou z najbežnejšie používaných metód povrchovej analýzy nielen v rámci základného výskumu v oblasti materiálov, ale slúži aj ako diagnostická metóda v početných odvetviach priemyslu.

Poskytuje hlavne informácie o chemickom zložení a elektrónovej štruktúre tenkej vrstvy povrchu vzorky. Podrobne je táto metóda popísaná napríklad v [99].

Jej princíp je založený na vonkajšom fotoelektrickom jave, pri ktorom interakcia elektromagnetického žiarenia s povrchom látky vyvolá emisiu elektrónov. Uvoľnené elektróny nazývame fotoelektróny a proces ich vyžarovania fotoelektrónová emisia.

Na obrázku 3.1 vidíme energetickú schému vonkajšieho fotoefektu. Dopadajúce fotóny s energiou $h\nu$ odovzdávajú energiu elektrónom atómových obalov látky – na obrázku znázornené konkrétne pre hladinu 1s. Ak je táto energia dostatočne veľká, elektróny vzorku opustia s kinetickou energiou:

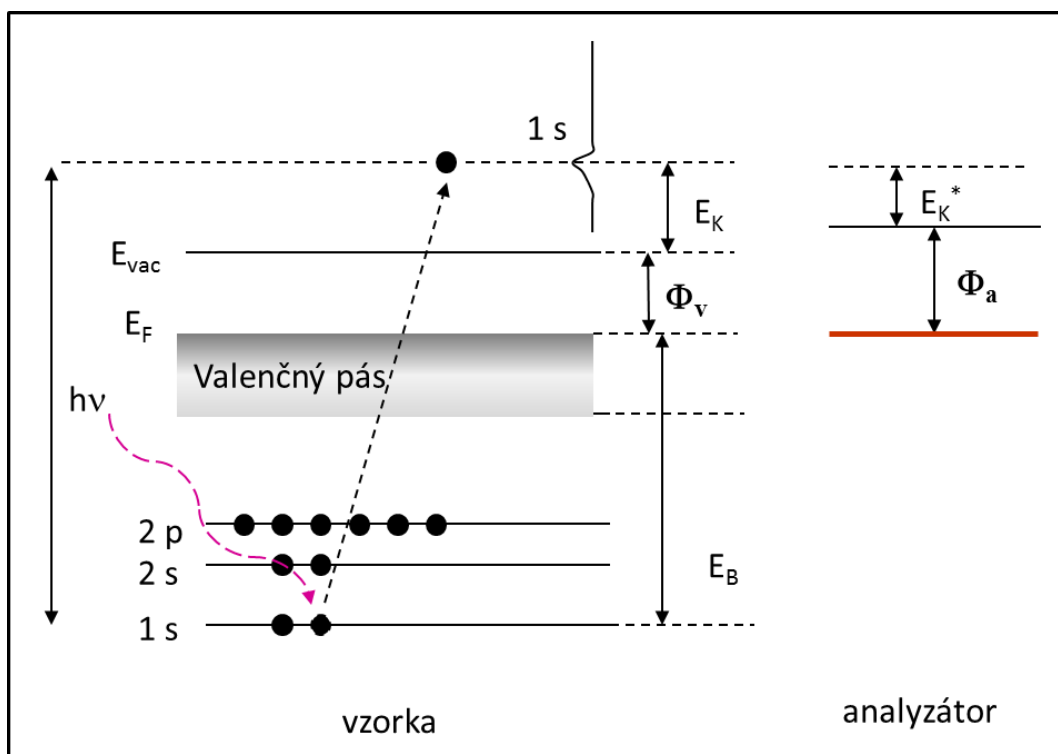
$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_v, \quad (7)$$

E_B predstavuje väzbovú energiu elektrónu vnútri látky a Φ_v výstupnú prácu vzorky. E_B je počítaná ako rozdiel energie hladiny, v ktorej sa elektrón nachádza a Fermiho medze. Fotoelektróny vystupujúce z látky sú zachytávané analyzátorom, pomocou ktorého je stanovená ich kinetická energia. Pre nameranú kinetickú energiu platí vzťah:

$$E_K^* = h\nu - E_B - \Phi_a, \quad (8)$$

kde Φ_a predstavuje „výstupnú prácu analyzátoru“, teda konštantu analyzátoru, ktorú získame kalibráciou nameraných energií pomocou známej vzorky, najčastejšie zlata. V konkrétnom experimentálnom usporiadaní sú vzorka a analyzátor vodivo spojené, ich Fermiho hladiny sú vyrovnané. Analýzou väzbových energií (zo vzťahu (8)) emitovaných fotoelektrónov, tzv.

fotoelektrónového spektra, získame informácie o ich pôvode a teda vnútornej elektrónovej štruktúre látky.



Obrázok 3.1: Energetická schéma fotoelektrického javu.

V energetických bilanciách vo vzťahoch (7) a (8) sa predpokladá elastický proces fotoemisie. V skutočnosti však nie sú vylúčené isté energetické straty pri transporte elektrónov látkou. Emitované elektróny, ktoré utrpeli energetickú stratu tvoria pozadie fotoelektrónového spektra.

Podľa charakteru žiarenia slúžiaceho k emisii elektrónov sa fotoelektrónová spektroskopia delí na viacero druhov. Metódy použité k získaniu výsledkov v tejto práci budú v krátkosti popísané v nasledujúcich podkapitolách.

3.1.1 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

Pri röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopii (X-ray photoelectron spectroscopy) sa k budeniu fotoelektrónov z vnútorných hladín atómov používa mäkké röntgenové (RTG) žiarenie. Zdrojom fotónov je tzv. röntgenka produkujúca charakteristické žiarenie, ktorého energia závisí na zvolenom materiáli anódy. Najbežnejšie používanými anódami sú hliníková a horčíková. Energia emitovaných

fotónov je v ich prípade 1486,6 eV (čiara Al $K\alpha_{1,2}$, šírka čiary 0,85 eV) a 1253,6 eV (čiara Mg $K\alpha_{1,2}$, šírka čiary 0,7 eV) [99].

Z polohy maxim píkov v spektre fotoelektrónov, zodpovedajúcich jednotlivým vnútorným hladinám, získame prvkové zloženie materiálu. Keďže poloha hladiny závisí na oxidačnom stave, chemickom okolí alebo mriežkovej pozícii daného atómu, neekvivalentné atómy rovnakých prvkov vykazujú rozdielne hodnoty väzbových energií. Z posuvu väzbových energií, tzv. chemického posuvu, sme schopní určiť typy chemických väzieb prítomných na povrchu.

Okrem vyššie spomínaných základných štruktúr nachádzajúcich sa v XPS spektre, pozorujeme aj ďalšie, tzv. vedľajšie (sekundárne) píky. V prípade nemonochromatizovaného zdroja röntgenového žiarenia sa môžu v spektre objaviť píky od vedľajších čiar $K\alpha_{3,4}$, nachádzajúce sa na nižších väzbových energiách vzhľadom k hlavnému píku fotoelektrónov. Tieto štruktúry je možné potlačiť použitím monochromátora RTG žiarenia. Pri zdrojoch s dvojistou anódou sa často objaví slabé vedľajšie spektrum od druhej anódy.

Pevná látka ako systém mnohých elektrónov interagujúcich navzájom pomocou coulombickej interakcie reaguje na emisiu elektrónu pri fotoexcitačnom procese. S určitou pravdepodobnosťou môže dochádzať k viacerým dejom pri ktorých emitovaný fotoelektrón odovzdáva časť svojej energie. Dôsledky týchto dejov pozorujeme ako vedľajšie štruktúry, tzv. satelity, posunuté od línie hlavného píku zväčša k vyšším väzbovým energiám. V prípade, že elektrón spôsobí ionizáciu valenčných stavov, jedná sa o tzv. shake-off satelity (posun od hlavného píku $\Delta E \sim 18-20$ eV). Ak fotoelektrón excituje elektróny z najvyššie obsadených valenčných hladín na najnižšie neobsadené, pozorujeme tzv. shake-up satelity ($\Delta E \sim 6-7$ eV). Ďalej môže dochádzať k vybudeniu plazmónov ($\Delta E \sim 5-60$ eV) alebo vibračných spektier adsorbátu ($\Delta E \sim 50-500$ meV). V spektre fotoelektrónov sa taktiež nachádzajú píky po excitácii elektrónov Augerovým procesom. Všetky tieto deje sú popísané napríklad v [99].

V rámci metódy XPS je možné vykonávať nielen kvalitatívnu, ale aj kvantitatívnu analýzu. Pravdepodobnosť absorpcie fotónu elektrónom na istej hladine sa zvyšuje s hustotou obsadenosti stavov na tejto hladine. Fotoelektrónové spektrum takto odráža koncentrácie atómov v látke. Pre intenzitu fotoemisnej línie i prvku A platí [99]:

$$I \approx QPn_A\sigma_A^i\lambda^iT^iL_A^if(\varphi, \theta), \quad (9)$$

kde Q je tok fotónov, P efektívna plocha vzorky, n_A koncentrácia prvku A , σ_A^i parciálny fotoionizačný prierez pre emisiu fotoelektrónov z hladiny i atómu A , λ^i predstavuje strednú voľnú dráhu elektrónov v pevnej látke, T^i transmisiiu analyzátoru, L_A^i koeficient uhlovej asymetrie a $f(\varphi, \theta)$ je funkcia závislá na geometrii experimentu.

Relatívne koncentrácie prvkov na povrchu vzorky môžeme vypočítať z plôch príslušných fotoelektrónových pík. Pre koncentráciu prvku A vo viacložkovom homogénnom systéme platí približný vzťah [99]:

$$X_A = \frac{I_A/c_A}{\sum_{j=A,B} I_j/c_j}, \quad (10)$$

kde I_j je nameraná plocha píku prvku j , C_j je citlivostný faktor (pomer intenzity čistého prvku j k určitému čistému prvku). Hodnoty citlivostných faktorov sú pre všetky prvky tabelované [99]. V sume v menovateli sú zahrnuté intenzity všetkých prvkov nachádzajúcich sa na vzorke. Týmto spôsobom boli určované množstvá zlata na povrchu oxidu céru v kapitole 6.

Keďže stredná voľná dráha elektrónov je oveľa menšia ako hĺbka prieniku žiarenia do látky, predstavuje jeden z dôležitých parametrov určujúcich povrchovosť metódy. Stredná voľná dráha elektrónov s kinetickou energiou ~ 1 keV v kovoch je približne 2-3 nm. Signál fotoelektrónov klesá exponenciálne s hĺbkou. Pre odhad hrúbky deponovanej tenkej spojitely vrstvy platí vzťah [99]:

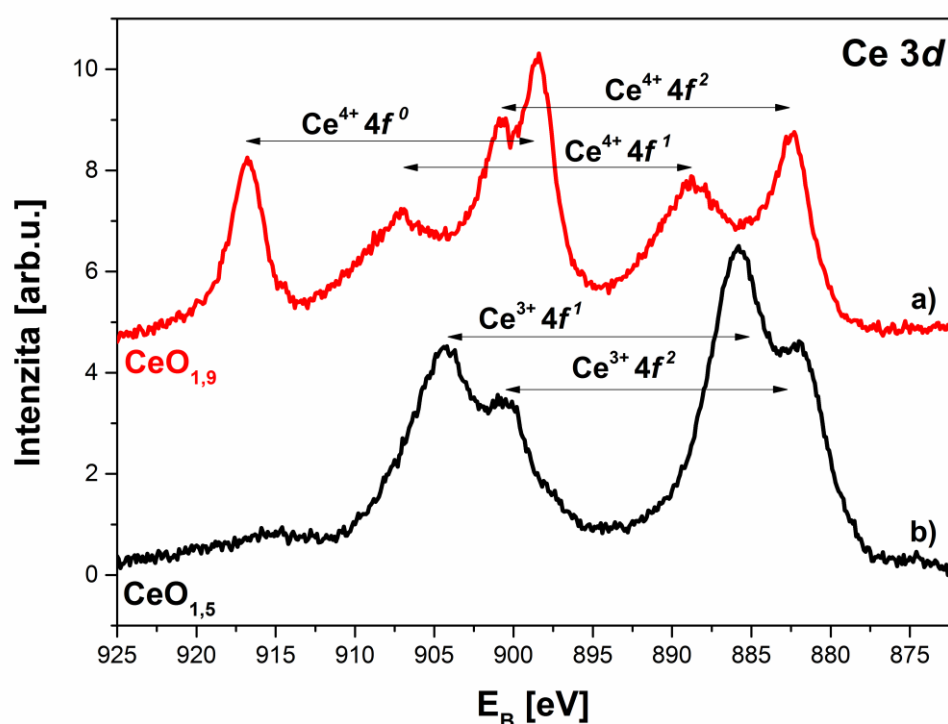
$$t = \lambda \cos \theta \ln \frac{I_0}{I}, \quad (11)$$

kde λ značí strednú voľnú dráhu elektrónov v pevnej látke, pochádzajúcich zo substrátu, v materiále depozitu. θ je uhol detekcie elektrónov a I_0/I je pomer intenzít pík fotoelektrónov z materiálu substrátu pred depozíciou a po nej.

Pomocou vzťahu (11) boli určované hrúbky vrstiev oxidu céru deponované na monokryštál Pt(111) (kapitola 7).

Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia je jednou z hlavných metód využívaných k charakterizácii katalytických vrstiev, ktorými sa zaoberá predkladaná dizertačná práca. Metóda XPS je totiž veľmi výhodná k sledovaniu oxidačného stavu

oxidu céru a jeho zmien pod vplyvom katalytických reakcií. K analýze oxidu céru sa najčastejšie používa spektrum hladiny Ce 3d. Toto spektrum je tvorené niekoľkými $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$ dubletmi spôsobenými spin-orbitálnym rozštiepením. Na obrázku 3.2 sú porovnané Ce 3d spektrá vzorky oxidovanej ($\text{CeO}_{1,9}$) a redukovanej ($\text{CeO}_{1,5}$). V prípade oxidovanej vrstvy oxidu céru (Obr. 3.2, a)) je spektrum tvorené hlavne troma Ce^{4+} dubletmi značenými $4f^0$, $4f^1$ a $4f^2$, ktoré zodpovedajú rôznym konečným stavom po fotoemisii elektrónu z hladiny Ce 3d. U CeO_2 však dochádza k hybridizácii aj v základnom stave, ktorý je kombináciou dvoch konfigurácií ($4f^0 L^n$ a $4f^1 L^{n-1}$, L^n predstavuje plne obsadený valenčný pás) [15].



Obrázok 3.2: Ce 3d XPS spektrá vzoriek $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ s rôznym oxidačným stavom CeO_x : a) pripravené ohrevom v kyslíku, b) deponované bez prítomnosti kyslíka.

Spektrá redukovaných vzoriek, u ktorých prevládajú stavy Ce^{3+} (Obr. 3.2, b)), sú zložené z dvoch dubletov $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ a $\text{Ce}^{3+} 4f^2$ zodpovedajúcich dvom konečným stavom po fotoemisii. V prípade Ce^{3+} nedochádza k hybridizácii v základnom stave (konfigurácia $4f^1 L^n$).

Z tvaru Ce 3d spektier a ich zmien v priebehu experimentov sme teda schopní určiť oxidačný stav vrstvy oxidu céru, prípadne jej interakciu s ďalšími prvkami nachádzajúcimi sa na povrchu. V našom prípade sme pri ich dekonvolúcii

postupovali podľa metódy popísanej v [100, 101], ktorá sa bežne používa k analýze podobných systémov.

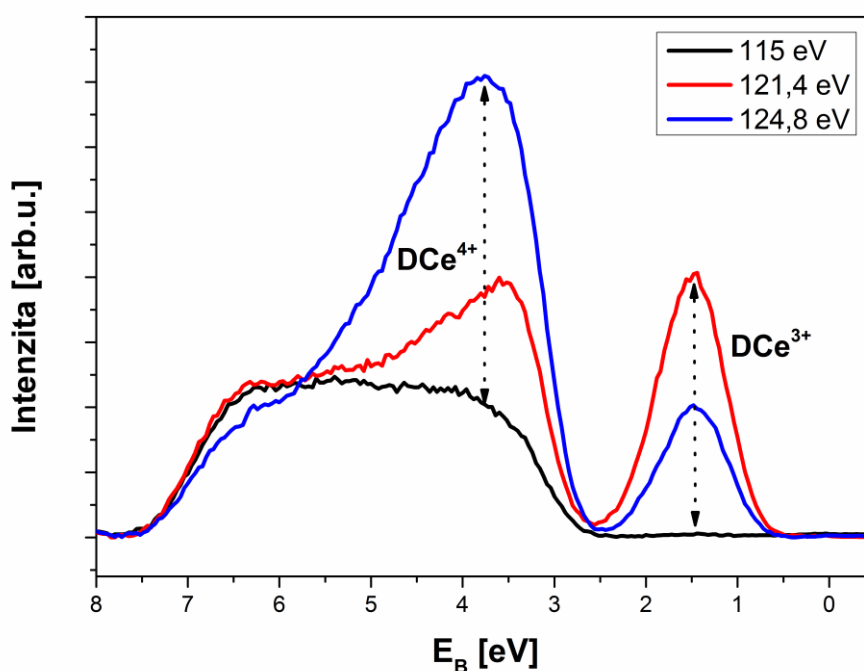
3.1.2 Fotoelektrónová spektroskopia budená synchrotrónovým žiarením (SRPES)

Kruhový urýchl'ovač elektrónov (tzv. synchrotrón), je zdrojom spojitého, polarizovaného, vysoko intenzívneho žiarenia v širokom rozsahu vlnových dĺžok (od infračerveného po tvrdé RTG žiarenie). Ako názov napovedá, fotoelektrónová spektroskopia budená synchrotrónovým žiarením (Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy) využíva práve synchrotrónové žiarenie k excitácii elektrónov z materiálu skúmanej látky. Výhodou pri použití tejto metódy je laditeľnosť energie primárneho žiarenia a tým možnosť nastavenia rôznej informačnej hĺbky. Stredná voľná dráha elektrónov v látke je totiž závislá na energii lúča dopadajúcich fotónov (a na väzbovej energii – vid' rovnica (7) – hodnotu Φ_v tu nemusíme uvažovať). Navyše, u metódy SRPES je možné využiť závislosť fotoionizačného účinného prierezu na primárnej energii. Priebehy týchto závislostí sa pre jednotlivé vnútorné hladiny prvkov líšia. Nastavením vhodnej energie fotónov sme teda schopní príspevky od jednotlivých prvkov v spektre zosilniť alebo naopak potlačiť. Pri meraniach v kapitole 7.2 boli použité hodnoty primárnych energií s ohľadom na účinné prierezy meraných prvkov podľa [102].

Zariadenie na synchrotróne Elettra v Terste, kde boli vykonané experimenty v rámci tejto práce, umožňuje nastavenie energií žiarenia v rozmedzí 22-1000 eV. Vysoká intenzita a monochromatickosť žiarenia zabezpečuje vysoké energetické rozlíšenie meraných spektier, čo je oproti laboratórnym XPS zariadeniam výhodné napríklad pre oblasť valenčného pásu pri adsorbčných a desorpčných experimentoch. Práve vo valenčnom páse totiž dochádza k najvýraznejším zmenám pri interakcii povrchu s molekulami plynov.

Rezonančná fotoelektrónová spektroskopia (RPES) je technikou, ktorú možno využiť v rámci metódy SRPES na štúdium štruktúry valenčného pásu v pevných látkach. V prípade oxidov céru je RPES veľmi efektívna pri rozlišovaní obsadenosti Ce 4f stavov a s tým poskytuje obzvlášť presné informácie o oxidačnom stave a jeho zmenách (použitie tejto metódy v prípade oxidov céru je detailne popísané napr. v [103]). Ako zdroj je použité synchrotrónové žiarenie, ktorého energia je nastavená

na hodnotu približne rovnakú ako je energetický rozdiel hladín Ce $4f$ a $4d$ (tzv. rezonančná energia). Elektróny môžu byť v tomto prípade z hladiny Ce $4f$ emitované buď priamo, alebo prostredníctvom elektrónov z hladiny Ce $4d$. Tieto sú žiarením excitované na hladinu $4f$. Diera vzniknutá na hladine $4d$ je následne zaplnená elektrónom z hladiny $4f$. Pri prechode elektrónu do základného stavu (na hladinu $4d$) je uvoľnená energia odovzdaná ďalšiemu $4f$ elektrónu. V prípade rezonančnej energie teda dochádza k zosilneniu fotoemisie



Obrázok 3.3: RPES spektrá valenčného pásu vzorky $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ získané použitím odlišných hodnôt primárnej energie: $h\nu = 115$ eV (čierna krivka) – mimo rezonanciu, $h\nu = 121,4$ eV (červená krivka) – rezonančná energia pre stavy Ce^{3+} , $h\nu = 124,8$ eV (modrá krivka) – rezonančná energia pre stavy Ce^{4+} , symbol D označuje intenzitu rezonančného zosilnenia.

z hladiny $4f$. Pri použití primárnej energie menšej alebo väčšej ako je rezonančná energia daného stavu, k rezonancii nedochádza. Keďže stavy oxidu céru Ce^{3+} a Ce^{4+} vykazujú odlišnú obsadenosť $4f$ hladiny (u Ce^{3+} je prítomný jeden elektrón a u Ce^{4+} je hladina neobsadená), ich rezonančné energie majú rozdielnú hodnotu. V prípade neobsadenej $4f$ hladiny (napr. u CeO_2) je elektrón do fotoemisného procesu poskytnutý atómom kyslíku (vo väzbe s cérom) [104].

Rezonančné spektrá sú veľmi citlivé na zmeny koncentrácií spomínaných stavov céru, metóda RPES nám preto poskytuje informácie o oxidačných a redukčných procesoch s väčšou citlivosťou ako metóda XPS.

Obrázok 3.3 demonštruje použitie metódy RPES na systéme $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$. V grafe sú vynesené krivky získané použitím mimorezonančnej primárnej energie ($h\nu = 115 \text{ eV}$) a rezonančných energií pre stavy Ce^{3+} a Ce^{4+} ($h\nu = 121,4 \text{ eV}$ a $124,8 \text{ eV}$). V prípade primárnej energie $121,4 \text{ eV}$ pozorujeme rezonančné zosilnenie na väzbovej energii $\sim 1,5 \text{ eV}$, pri energii $124,8 \text{ eV}$ je toto zosilnenie zaznamenané na väzbovej energii $\sim 3,8 \text{ eV}$. Rozdiel intenzít rezonančného a mimorezonančného spektra pri tejto hodnote väzbovej energie je označovaný ako D [103]. Pomer hodnôt $\text{DCe}^{3+}/\text{DCe}^{4+}$ a jeho zmeny sú používané k charakterizácii oxidačného stavu katalytických systémov s prítomnosťou oxidu céru [94, 105, 106].

Pomocou fotoelektrónovej spektroskopie budenej synchrotrónovým žiarením boli v predkladanej práci uskutočnené experimenty s rozkladom metanolu na inverznom systéme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ (podkapitola 7.2).

3.1.3 Fotoelektrónová spektroskopia budená tvrdým röntgenovým žiarením (HAXPES)

Na rozdiel od vysoko povrchových fotoelektrónových spektroskopií využívajúcich fotóny s primárnymi energiami do $1,5 \text{ keV}$ (stredná voľná dráha elektrónu $\lambda \sim 2\text{-}3 \text{ nm}$), fotoelektrónová spektroskopia budená tvrdým röntgenovým žiarením (Hard x-ray photoelectron spectroscopy) je zameraná na oblasť ležiacu hlbšie pod povrchom skúmanej látky [107]. Ako zdroj slúži vysoko energetické žiarenie ($3\text{-}15 \text{ keV}$), stredná voľná dráha elektrónov s takto vysokými kinetickými energiami má hodnotu $\geq 5 \text{ nm}$, v závislosti od materiálu. Metóda HAXPES je preto vhodná k štúdiu elektrónovej štruktúry a chemického zloženia vrstiev alebo rozhraní nachádzajúcich sa v hlbších vrstvách materiálov alebo vnútri pórov. Nízka povrchová citlivosť je v tomto prípade výhodou kvôli nižšej citlivosti ku kontaminácii adsorbátmi, napríklad pri transporte materiálu cez vzduch.

Vzhľadom k tomu, že fotoionizačný účinný prierez výrazne klesá s nárastom primárnej energie fotónov (v prípade hladín $\text{Au } 5d$ a $\text{Si } 3p$ sú pri energii 6 keV ich hodnoty účinných prierezov $\sim 1\text{-}2 \%$ z hodnôt pri energii 1 keV [107]), je nutné použitie vysoko výkonného zdroja primárneho žiarenia s veľkou intenzitou

a rozlíšením, ako aj výkonného analyzátora elektrónov so širokým vstupným uhlom. Takého zariadenia najčastejšie nájdeme na synchrotrónoch tretej generácie.

V tejto práci bola metóda HAXPES využitá na charakterizáciu poréznych vrstiev Au/CeO_x/C/Si a sledovaniu vplyvu CO oxidácie na tieto systémy. Kvôli získaniu komplexných informácií o skúmaných systémoch (povrchová vrstva, ako aj vnútorná oblasť pórov) boli výsledky získané touto metódou porovnávané s výsledkami XPS meraní.

3.2 Termodesorpčná spektroskopia (TDS)

Termodesorpčná spektroskopia (Thermal desorption spectroscopy), taktiež známa pod názvom TPD (Temperature programmed desorption) je jednou z najčastejšie používaných metód v oblasti heterogénnej katalýzy. Táto metóda poskytuje informácie o kinetike povrchových procesov akými sú adsorpcia, desorpcia, prípadne reakcie prebiehajúce na povrchu, ďalej o adsorpčných pozíciách, stave adsorbovaných častíc alebo väzbových energiách [108].

V rámci experimentu je vyčistený povrch vzorky exponovaný plynom. Pri kontakte s povrchom dochádza k adsorpcii molekúl plynu, teda vytvoreniu chemickej či fyzikálnej väzby. Energia potrebná na vytvorenie väzby s atómami povrchu sa nazýva adsorpčná energia (E_{ads}). Následne je vzorka definovane zahrievaná, najčastejší je lineárny nárast teploty ($T=T_0+\beta t$). Ohrevom je adsorbovaným molekulám dodávaná energia. Keď je táto energia dostatočná, molekula je z povrchu uvoľnená do vákuu. Nazývame ju energia desorpcie (E_{des}).

Vzorka je umiestnená v blízkosti hmotnostného spektrometra, pomocou ktorého sú desorbované molekuly ionizované a detekované v závislosti na ich hmotnosti. Výsledné, tzv. termodesorpčné spektrum zodpovedá závislosti parciálnych tlakov molekúl desorbujúcich z povrchu na čas, resp. teplote.

Z tvaru termodesorpčných píkov môžeme získať informácie o prítomnosti viacerých adsorpčných stavov, adsorpčných pozícií na povrchu alebo o adsorpcii vo viacerých vrstvách. Ďalším parametrom je plocha píku, ktorá udáva množstvo adsorbátu na povrchu.

Analýza termodesorpčných spektier vychádza z Polanyi-Wignerovej rovnice [108]:

$$r_{des} = -\frac{dN}{dt} = \nu_x N^x \exp(-E_{des}/RT), \quad (12)$$

kde r_{des} predstavuje rýchlosť desorpcie ako zmenu koncentrácie adsorbovaných molekúl N s časom t , x je rád kinetiky desorpcie, výraz pred exponenciálnym členom sa nazýva predexponenciálny alebo frekvenčný faktor, ν má význam frekvencie kmitov väzby medzi časticou a substrátom v smere kolmom k povrchu, E_{des} aktivačná energia desorpcie, R plynová konštanta a T teplota. Parametre ν a E_{des} sú všeobecne závislé na pokrytí. Boli navrhnuté viaceré metódy stanovenia energie desorpcie z analýzy termodesorpčného spektra [109, 110, 111, 112]. Najjednoduchšou z nich je Redheadova aproximácia, z ktorej je za daných podmienok možné určiť E_{des} z polohy teplotného maxima desorpčného píku s odchýlkou $\pm 1,5\%$.

Termodesorpčná spektroskopia bola v tejto práci použitá pri získavaní výsledkov pri adsorpcii a desorpcii CO a CH₃OH v kapitole 7.

3.2.1 Metóda molekulárnych vzázkov (MB)

Metódy využívajúce ako sondu neutrálne molekuly plynov majú vo fyzike povrchov široké uplatnenie. Podrobne o problematike molekulárnych vzázkov pojednáva napríklad [113].

Kinetika adsorpcie je charakterizovaná koeficientom priľnavosti $s(\theta)$, závisiacom na pokrytí povrchu molekulami adsorbátu - θ . Koeficient priľnavosti je definovaný ako pomer počtu adsorbujúcich častíc k celkovému počtu častíc, ktoré na povrch dopadajú v tom istom okamžiku. Vyčistená vzorka je vystavená prúdu molekúl s intenzitou I_0 , konštantného s časom. Po dopade molekuly na povrch môže dôjsť k jej adsorpcii alebo odrazu. Prúd odrazených molekúl $I(t)$ je zaznamenávaný hmotnostným spektrometrom ako funkcia času. Po určitej dobe dochádza na povrchu k saturácii a teda prúd odrazených alebo desorbujúcich molekúl sa rovná počtu molekúl dopadajúcich $I(t)=I_0$. Zo zákona zachovania počtu častíc platí:

$$I_0 = \frac{d\theta}{dt} + I(t) = sI_0 + I(t), \quad (13)$$

člen $d\theta/dt$ predstavuje rýchlosť adsorpcie. Koeficient priľnavosti vyjadríme z rovnice (13) ako:

$$s(t) = \frac{I_0 - I(t)}{I_0}, \quad (14)$$

Časovú závislosť koeficientu priľnavosti môžeme vyjadriť pomocou relatívneho pokrytia θ_{rel} , čo je $\theta(t)/\theta_\infty$, pomer pokrytia v čase t k pokrytiu na vzorke saturovanej za daných podmienok (teplota, prúd I_0). Z rovnice (13) dostaneme pre spomínané pokrytia vzťahy:

$$\theta(t) = \int_0^t (I_0 - I(t)) dt, \quad (15)$$

$$\theta_\infty = \int_0^\infty (I_0 - I(t)) dt. \quad (16)$$

Metódou molekulárnych zväzkov je možné taktiež sledovať priebeh katalytických reakcií. Podľa charakteru experimentu existuje viac typov uskutočnenia danej reakcie. Jedným z typov je reakcia v ustálenom stave (steady-state reaction), pri ktorej sú tlaky plynov reaktantov dopadajúcich na vzorku s časom konštantné, mení sa len teplota vzorky. Priebeh reakcie je zaznamenávaný hmotnostným spektrometrom. V predkladanej práci boli reakcie CO+O₂ vykonávané v ustálenom stave.

Ďalším typom je reakcia v prechodovom stave (transition-state reaction). Pri nej je jedným z plynov preadsorbovaný povrch vzorky. Tlak druhého plynu udržiavame počas reakcie konštantný, takisto aj teplotu. Na povrchu vzorky dochádza k reakcii a spotrebovávaniu preadsorbovaného plynu. Vývoj reakcie, ako aj vznikajúce produkty sledujeme taktiež hmotnostným spektrometrom.

V predkladanej práci bol pomocou metódy MB sledovaný priebeh adsorpcie CO na povrchu inverzného systému CeO_x/Pt(111).

3.3 Elektrónová mikroskopia

Posledné desaťročia hrajú metódy elektrónovej mikroskopie nezastupiteľnú úlohu v heterogénnej katalýze. O skúmanom povrchu poskytujú unikátne informácie, pomocou ktorých pomáhajú objasniť charakter katalyticky aktívnych miest. V nasledujúcej časti budú v krátkosti priblížené metódy, pomocou ktorých boli získavané výsledky v tejto dizertačnej práci.

Na rozdiel od bežného optického mikroskopu s maximálnym rozlíšením limitovaným vlnovou dĺžkou použitého žiarenia (približne 200-300 nm) nám

elektrónová mikroskopia umožňuje vďaka oveľa nižšej vlnovej dĺžke elektrónov dosiahnuť rozlíšenie v desiatkach až jednotkách nanometrov.

Zdrojom elektrónov je elektrónové delo, zväzok je následne fokusovaný sústavou elektromagnetických šošoviek a takto dopadá na vzorku. Pri interakcii elektrónov s povrchom vzorky môže dôjsť k viacerým javom, akými sú napríklad odraz, prienik, difrakcia elektrónov, vybudenie sekundárnych elektrónov, Augerových elektrónov, RTG žiarenia či katodoluminiscencie.

Detekciou týchto signálov získavame informácie o morfológii, kryštalinite či prvkovom zložení skúmaného materiálu. Podľa charakteru detekovaných častíc rozlišujeme viacero typov elektrónových mikroskopov.

Princípom elektrónovej mikroskopie sa detailne venuje napríklad publikácia [114].

3.2.1 Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

V prípade rastrovacieho elektrónového mikroskopu (Scanning electron microscope) je povrch vzorky riadok po riadku skenovaný elektrónovým zväzkom. Zložením signálov z každého miesta v skúmanej oblasti je vytvorený obraz povrchu. Podľa typu detekovanej zložky existujú viaceré módy operácie mikroskopu.

Pri detekcii sekundárnych elektrónov (SE) sú zaznamenávané elektróny, pochádzajúce z atómov povrchu, ktoré interakciou s dopadajúcimi elektrónmi získali dostatok energie a dostali sa do vákua. Úniková hĺbka týchto elektrónov je < 2 nm, výsledný obraz je preto zobrazením topografie povrchu. V predkladanej práci boli všetky obrázky z rastrovacieho mikroskopu získané detekciou sekundárnych elektrónov. Išlo nám predovšetkým o zobrazenie morfológie poréznych štruktúr oxidu céru, ako aj na deponovaných zlatých nanočastic.

Ďalším často používaným módom v rámci metódy SEM je detekcia spätne odrazených elektrónov (Backscattered electron - BSE). Keďže počet elasticky odrazených elektrónov závisí od atómového čísla prvku, s ktorým elektróny interagujú, odlišné prvkové zloženie povrchu sa prejaví rozdielnym kontrastom obrázku. Hĺbka, z ktorej detekované elektróny v móde BSE pochádzajú, je oveľa väčšia ako v prípade sekundárnych elektrónov, a to desiatky až stovky nanometrov.

Urýchľovacie napätie elektrónov v rámci metódy SEM býva najčastejšie 0,1-30 kV.

3.3.2 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

Pri transmisnej elektrónovej mikroskopii (Transmission electron microscopy) sú detekované elektróny vzorkou prechádzajúce. Preto je nutná špeciálna príprava vrstiev s hrúbkou len niekoľko desiatok nanometrov. Elektróny urýchlené vysokým napätím (100-300 kV) s vlnovými dĺžkami len pár pikometrov sú kolimované do úzkeho zväzku.

Pri prechode vzorkou dochádza k interakcii elektrónov s jej atómami. Tieto sú elasticky rozptyľované na atómových jadrách a neelasticky pri strete s elektrónmi. Z analýzy signálov zachytených po prechode elektrónov vzorkou získavame mnohé informácie. V závislosti na charaktere vzorky umožňuje TEM zobraziť mikroštruktúru materiálu s vysokým rozlíšením, v prípade orientovaných vzoriek pomocou elektrónovej difrakcie určiť symetriu ich kryštálovej mriežky a ak je mikroskop vybavený príslušnými spektrometrami, aj chemické zloženie materiálu. Výhodou tejto techniky je možnosť zobrazovania vzorky ako v reálnom tak i reciprokom priestore.

HRTEM (High-resolution Transmission Electron Microscopy) je zobrazovací mód transmisného elektrónového mikroskopu schopného poskytnúť štruktúrne informácie s rozlíšením $< 0,2$ nm. Je preto vhodný na zobrazovanie kryštalických vzoriek kovov, oxidov alebo polovodičov na atomárnej úrovni. V heterogénnej katalýze sa často využíva k analýze nanočastíc deponovaných na povrchu oxidov. V tejto dizertačnej práci boli metódou HRTEM sledované vrstvy oxidu céru s prítomnosťou zlatých nanočastíc. Zo vzdialenosti atomárnych rovín bolo možné identifikovať jednotlivé zrná oxidu céru.

Experimentálna technika SAED (Selected Area Electron Diffraction) tvoriaca súčasť transmisného elektrónového mikroskopu poskytuje informácie o orientácii kryštalických materiálov. Vlnová dĺžka elektrónov v zväzku je oveľa nižšia ako medziatómová vzdialenosť, pri interakcii elektrónov s atómami dochádza k ich difrakcii. V zobrazovacej rovine za vzorkou vzniká difrakčný obraz zodpovedajúci orientácii povrchu. V prípade monokryštalickej vzorky tvoria difrakčný obraz jednotlivé stopy, zatiaľ čo v prípade materiálov zložených z mnohých menších rôzne orientovaných kryštalických zŕn vzniká kruhový difraktogram. Z polomeru difrakčných kruhov je možné získať mriežkovú konštantu a tým charakterizovať

materiál, z ktorého pochádzajú. Slovo „selected“ v názve techniky značí, že je možné pomocou apertúry umiestnenej pod vzorkou vybrať na povrchu oblasť, z ktorej chceme difrakciu sledovať. V našom prípade bola pomocou techniky SAED overená prítomnosť častíc zlata na povrchu oxidu céru.

3.4 Difrakcia elektrónov s nízkou energiou (LEED)

Difrakcia elektrónov s nízkou energiou (Low Energy Electron Diffraction) je jednou zo základných techník povrchovej analýzy, slúžiaca k určeniu povrchovej štruktúry kryštalických materiálov [115]. Skúmaný materiál je v rámci tejto metódy bombardovaný elektrónmi s nízkou energiou (10-200 eV). Práve pri energii ~ 100 eV majú elektróny najmenšiu hĺbku prieniku do látky (~ 4 Å), metóda LEED je preto vysoko povrchová. Na kryštalickej mriežke atómov vzorky dochádza k difrakcii, ktorú môžeme sledovať po dopade difragovaných elektrónov na luminiscenčné tienidlo. Difrakčný obraz je väčšinou snímaný kamerou alebo fotoaparátom, ktoré sú pripojené k PC.

Pri využití metódy LEED sme z pozícií difrakčných stôp schopní získať informácie o povrchovej orientácii materiálu z kvalitatívneho hľadiska, ako aj o vzájomnej orientácii adsorbátu voči substrátu. Týmto spôsobom sú skúmané napríklad modelové systémy pozostávajúce z tenkých vrstiev oxidov či kovov nanesených na kryštalickej podložke. Ďalším využitím je detekcia prítomnosti adsorbovaných plynov (O_2 , CO , ...) pri adsorpčných experimentoch.

K dostatočnej kvalite difrakčného obrazca je kvôli vysokej povrchovosti metódy LEED nutné dokonalé vyčistenie skúmaného povrchu vzorky, ktorý sa dosiahne napríklad ohrevom na vysokú teplotu, prípadne ohrev v kombinácii s bombardovaním iónmi argónu.

V tejto práci bola metóda LEED použitá ku kontrole čistoty povrchu monokryštálu Pt(111) a overení orientácie hrubej vrstvy $CeO_2(111)/Pt(111)$.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4. Experimentálne zariadenia

4.1 Aparatúra XPS-TDS (KFPP, Praha)

Na aparátúre XPS-TDS v skupine povrchov na KFPP (Praha) boli realizované adsorpčné a desorpčné experimenty s CO a CH₃OH (kapitola 7.1 a 7.3) a taktiež overenie množstva zlata na systémoch Au/CeO_x/Si metódou XPS (kapitola 6.1).

Vzorka je do hlavnej komory vsunutá pomocou vkladacieho zariadenia s magnetickým transferom, ktoré umožňuje vložiť vzorku bez porušenia ultravysokého vákua v hlavnej komore. Toto zariadenie je predčerpávané systémom suchej a turbomolekulárnej vývevy (medzný tlak $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Pa).

Pred hlavnou komorou je umiestnená vedľajšia komora oddelená doskovým ventilom a čerpaná turbomolekulárnou vývevou. Vo vedľajšej komore sa nachádza samostatný držiak vzorky s možnosťou ohrevu. Tu je možné pripravovať vzorky, prípadne čistiť desorpciou nečistôt za zvýšenej teploty bez zhoršenia tlaku v hlavnej komore. Vedľajšia komora je taktiež vybavená elektrónovou optikou pre metódu LEED. Difrakčný obraz je snímaný digitálnou kamerou.

Medzný tlak v hlavnej komore je $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ Pa. K udržaniu ultravysokého vákua slúžia titánové iónové vývevy a titánová sublimačná výveva. Tlak v aparátúre je sledovaný ionizačným vákuometrom.

Vzorka je v hlavnej komore umiestnená na pohyblivom karuseli. Prostredníctvom manipulátora, ktorý je s karuselom spojený, dochádza k pohybu vzorky v smere osí x , y a z a otáčaniu okolo osy prechádzajúcej stredom karuselu o uhol φ . Na karuseli je možné umiestniť tri vzorky. Jedna z polôh je prispôsobená na ohrev (do 770 K) a chladenie (~ 110 K) vzorky. Meranie teploty je zabezpečené termočlánkom, ktorý je v kontakte s medeným držiakom vzorky.

Aparatúra je vybavená dvoma iónovými delami (pracovný plyn argón). Jedno je určené ako zdroj iónov pre metódu ISS a druhé slúži na čistenie vzoriek. Veľkosť, tvar stopy a iónový prúd je možné kontrolovať na luminofóre (luminiscenčná vrstva) umiestnenom na karuseli. Pri čistení vzoriek bolo použité urýchľovacie napätie 1 kV a tlak argónu v komore $p_{Ar} \sim 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa. V aparátúre sa

ďalej nachádzajú vyparovadlá kovov, ktoré je možné voliť v závislosti na experimente. V našom prípade depozície vrstiev oxidu céru bolo používané vyparovadlo typu MEBES (Micro Electron Beam Evaporation Source) s kelímkom naplneným cérom. Ohrev je sprostredkovaný elektrónami emitovanými katódou umiestnenou v blízkosti kelímku.

Ako zdroj fotónov pre metódu XPS slúži röntgenová lampa s dvojistou anódou (Al, Mg). Merania v tejto práci boli vykonávané prostredníctvom spektrálnej čiary Al K α hliníkovej anódy s energiou 1486,6 eV. Fotoelektróny emitované vzorkou po dopade žiarenia sú zachytávané päťkanálovým hemisférickým analyzátorom Omicron EA 125.

Prívod plynov do aparatury je umožnený prostredníctvom zafirových ventilov. Do hlavnej komory ústia dva prívody plynov (pre experimenty v tejto dizertačnej práci boli použité plyny O₂, CO a CH₃OH). K analýze molekúl desorbujúcich zo vzorky pri metódach TDS a MB slúži kvadrupólový hmotnostný spektrometer (Leybold Inficon). Tento je umiestnený v diferenciálne čerpanej komôrke oddelenej od hlavnej komory otvorom s priemerom 3 mm. Pri adsorpčných a desorpčných experimentoch je vzorka na karuseli umiestnená tesne pred tento otvor (~1-2 mm) kvôli eliminácii vplyvu zvyškovej atmosféry, prípadne molekúl desorbujúcich z držiaku počas ohrevu a kvôli zabezpečeniu čo najvyššej intenzity desorbujúcich produktov. Ako interná referencia na nastavenie intenzity prúdu plynu slúži pri TDS metóde vzorka zafíru (monokryštál Al₂O₃), nachádzajúceho sa rovnako na karuseli.

4.2. Laboratórium optickej dráhy materiálových vied (MSB, synchrotrón Elettra, Terst)

Experimenty týkajúce sa adsorpcie metanolu na inverznom systéme CeO_x/Pt(111), popísané v podkapitole 7.2, boli vykonané na aparatúre v laboratóriu optickej dráhy materiálových vied (Material Science Beamline, MSB). Laboratórium na synchrotróne Elettra v Terste bolo vybudované v spolupráci medzi Katedrou fyziky povrchů a plazmatu (UK) a Fyzikálním ústavem Akademie věd ČR. Počas experimentov prezentovaných v tejto práci boli použité techniky SRPES, XPS a LEED.

Medzný tlak v hlavnej komore aparatury má hodnotu $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ Pa. Ako už bolo popísané v predchádzajúcej kapitole, metóda SRPES využíva ako zdroj fotónov synchrotrónové žiarenie. V kruhovom urýchl'ovači je zmena smeru elektrónov uskutočnená pomocou elektromagnetov (tzv. bending magnet). Pri zmene smeru dochádza k brzdeniu elektrónov a strate energie, ktorá je vyžiarená vo forme fotónov so spojitým spektrom energií. V prípade aparatury na MSB je zo spojitého spektra možné pomocou monochromátora vybrať energiu primárneho žiarenia v rozsahu 22-1000 eV. Pre experimenty popisované v tejto dizertačnej práci boli používané energie 40-650 eV. Metódu SRPES, ktorá má povrchovejší charakter, je možné kombinovať s metódou XPS. Aparatúra je kvôli tomuto účelu vybavená RTG zdrojom s dvojitou anódou (Al $K\alpha$, Mg $K\alpha$) od firmy SPECS. V našom prípade bola použitá hliníková anóda. Elektróny emitované vzorkou sú zachytávané pomocou deväťkanálového hemisférického analyzátora SPECS Phoibos 150.

K sledovaniu difrakcie elektrónov na povrchu vzorky metódou LEED je hlavná komora zaopatrená elektrónovou optikou a digitálnou kamerou. Plyny (v našom prípade CO, O₂ a CH₃OH) je možné do hlavnej komory napúšťať pomocou zafirových ventilov. Zloženie plynov v aparatúre sa dá sledovať pomocou kvadrupólového hmotnostného spektrometra.

Počas našich experimentov bola komora vybavená (kelímkovým) Ce vyparovačom. Na čistenie vzoriek bolo použité iónové delo (pracovný plyn argón, používané parametre: $E_i = 1000$ eV, $p_{Ar} = 2 \cdot 10^{-4}$ Pa). Vzorka bola ohrievaná priamym kontaktom tantalových drôtov s monokryštálom platiny až do teploty 1100 K a chladená kontaktom so zásobníkom tekutého dusíka na teplotu ~ 110 K.

4.3 Experimentálne zariadenia v National Institute for Materials Science (NIMS, Tsukuba, Japonsko)

4.3.1 Systém pre magnetronové naprašovanie

Vákuová komora slúžiaca na magnetronové naprašovanie je vybavená držiakom vzoriek, terčom a prívodmi pracovných plynov (v našom prípade bol napúšťaný argón). Pri depozícii vrstiev oxidu céru bol použitý CeO₂ terč (priemer 50,8 mm). Pracovná vzdialenosť medzi terčom a vzorkami bola nastavená na 230

mm. Pri naprašovaní bol tlak argónu v aparátúre $\sim 8 \cdot 10^{-1}$ Pa, RF výkon ~ 60 W. Depozičná rýchlosť pri týchto parametroch dosahovala $\sim 0,2$ nm/min.

Vrstvy uhlíka boli deponované z uhlíkového terča (priemer 50,8 mm) pri tlaku argónu $\sim 6,5 \cdot 10^{-1}$ Pa. RF výkon ~ 100 W. Pracovná vzdialenosť bola v tomto prípade 110 mm.

4.3.2 Prietokový mikroreaktor

K testovaniu aktivity vzoriek Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si počas katalytickej reakcie CO+O₂ (podkapitola 6.2) bol použitý prietokový vysokotlaký mikroreaktor. Toto zariadenie navrhnuté Prof. V. Matolínom je podrobne popísané v [116]. Vzorka s rozmermi 16 × 16 mm (vo forme kremíkového waferu s nanosenou katalytickou vrstvou) bola umiestnená na medený podstavec (60 × 50 mm). Na vzorku bolo položené silikónové tesnenie a naň doštička z kremenného skla (16,5 × 16,1 mm). V doštičke boli dva otvory na prívod reakčnej zmesi a odvod produktov reakcie. Vzorka a kremíková doštička boli upevnené nerezovou doskou (30 × 24 mm) priskrutkovanou k medenému podstavcu. Plyny boli privádzané a odvádzané nerezovými trubičkami vedenými nerezovou doskou. Prietoky plynov bolo možné nastavovať pomocou elektronických hmotnostných prietokomerov Omega FMA6500. Zloženie reakčnej zmesi plynov bolo pred vstupom k vzorke nastavené na: CO (0,25 sccm - standard cubic centimetre per minute) + O₂ (1,05 sccm) + He (3,7 sccm). Výstup od vzorky bol spojený ihlovým ventilom s malou vákuovou komorou (medzný tlak $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Pa). Produkty reakcie boli v komore analyzované pomocou kvadrupólového hmotnostného spektrometra (ULVAC). K ohrevu vzorky dochádzalo pomocou tantalových drôtov (izolovaných keramickými trubičkami) navinutých v medenom podstavci. Ohrev aj chladnutie vzorky bolo možné nastavovať pomocou regulátoru CHINO KP 1000. Teplota vzorky bola kontrolovaná pomocou termočlánku pripevneného na medený podstavec v tesnej blízkosti vzorky. V priebehu reakcie bola vzorka ohrievaná do teploty 570 K (rýchlosť ohrevu bola 6 K/min).

4.3.3 XPS zariadenie

Výsledky XPS merania uvádzané v podkapitole 6.2 boli získané pomocou zariadenia Thermo Scientific Theta Probe s medzným tlakom $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ Pa. Zariadenie je vybavené zdrojom RTG žiarenia s energiou 1486,6 eV ($\text{AlK}\alpha$). Priemer stopy RTG lúča dopadajúceho na vzorku má 400 μm .

4.3.4 SPring8 (synchrotrón, Hyogo, Japonsko)

HAXPES spektrá v podkapitole 6.2 boli merané v laboratóriu optickej dráhy BL15XU na synchrotróne SPring8. Experimenty prebiehali v UHV aparátúre s medzným tlakom $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ Pa. Ako zdroj primárneho žiarenia bol použitý monochromatizovaný lúč s energiou 5950,2 eV. Celkové rozlíšenie bolo približne 250 meV.

4.3.5 Rastrovací elektrónový mikroskop

Morfológia povrchu a veľkosť zlatých nanočastíc bola v prípade systémov $\text{Au/CeO}_x/\text{Si}$, $\text{Au/CeO}_x/\text{C/Si}$ a $\text{Pt/CeO}_x/\text{C/Si}$ (kapitola 6) sledovaná rastrovacím elektrónovým mikroskopom HITACHI SU8000. Bolo použité urýchľovacie napätie 5 kV. Obrázky boli získané detekciou sekundárnych elektrónov.

4.3.6 Transmisný elektrónový mikroskop (Queensland, Austrália)

Prítomnosť zlatých a platinových nanočastíc na povrchoch $\text{Au/CeO}_x/\text{C/Si}$ a $\text{Pt/CeO}_x/\text{C/Si}$ (kapitola 6) bola overená pomocou transmisného elektrónového mikroskopu s vysokým rozlíšením Tecnai F30 FEG, Philips s urýchľovacím napätím 300 kV. Dáta boli namerané kolegom P. Yanom (Hetero-interface design group, NIMS, Japonsko).

5. Metódy prípravy vzoriek

5.1 Magnetronové naprašovanie

Magnetronové naprašovanie (Magnetron Sputtering) patrí medzi fyzikálne metódy prípravy tenkých vrstiev. Vďaka relatívnej jednoduchosti je využívané nielen v rámci základného výskumu, ale aj k depozícii vrstiev v rôznych priemyselných aplikáciách (elektrotechnika, strojárstvo, optické vrstvy, a iné).

Systém pre magnetronové naprašovanie sa skladá z vysoko vákovej komory, v ktorej je umiestnený terč z požadovaného materiálu a substrát, na ktorý je vrstva materiálu deponovaná. Do komory sa pripúšťa pracovný plyn, typicky argón. Na terč, slúžiaci ako katóda, je privedené napätie, dostatočné k vzniku tlecieho výboja. Ióny argónu bombardujú terč a rozprášený materiál je deponovaný na povrch substrátu. Elektromagnet alebo permanentný magnet, umiestnený pod terčom vytvára magnetické pole. Kolmo naň pôsobí pole elektrické. Výsledné elektromagnetické pole, v ktorom sa elektróny pohybujú, výrazne predĺži ich trajektórie a tým aj pravdepodobnosť ionizácie molekúl pracovného plynu.

Výhodou metódy magnetronového naprašovania je voliteľná depozičná rýchlosť (až do ~ 1000 nm/min), homogenita a vysoká adhézia naprášenej vrstvy a možnosť depozície aj na substráty neštandardných tvarov.

Pri naprašovaní nevodivých materiálov je používaný zdroj so striedavým vysokofrekvenčným signálom (radio-frequency, RF, magnetron sputtering). Tento dokáže rýchlo vybiť hromadiace sa elektrické náboje.

V rámci tejto dizertačnej práce bola metóda RF magnetron sputtering používaná k naprašovaniu vrstiev oxidu céru a vrstiev uhlíka pri experimentoch na systéme Au/CeO_x/C/ Si a Au/CeO_x/Si (kapitola 6).

5.2 Vákuové naparovanie

Vákuové naparovanie (Vacuum Evaporation) je metóda prípravy definovaných tenkých vrstiev kovov či oxidov využívaná k príprave modelových systémov v rámci výskumu ale i v priemysle k pokovovaniu rôznych materiálov.

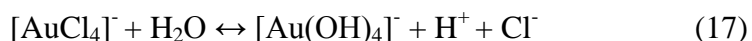
Depozícia materiálu pri príprave modelových systémov v ultravákuovej aparátúre prebieha pomocou tzv. vyparovadiel. Vo vyparovadle je deponovaný materiál ohrievaný, dochádza k jeho odparovaniu. Zväzok vyparovaných častíc je clonou usmernený na substrát, kde pary depozitu kondenzujú. Podľa spôsobu, akým dochádza k ohrevu materiálu, rozlišujeme viacero typov vyparovadiel. V prípade zariadenia MEBES [117], je deponovaný materiál vo forme drôtu ohrievaný dopadom elektrónov emitovaných z blízkych katód. Tento typ vyparovadla je vhodný pri depozícii kovov s vysokou teplotou topenia (Rh, Pt, Pd, ..). V prípade ďalšieho typu vyparovadla je deponovaný materiál umiestnený vo vysoko-teplotne odolnom kelímku. Tento je ohrievaný na požadovanú teplotu pomocou žeravených drôtov alebo v prípade kovového alebo grafitového kelímku aj dopadom elektrónov podobne ako v MEBES.

Naparovaním kovov v kyslíkovej atmosfére je možné deponovať vrstvy oxidov týchto kovov. Nízka rýchlosť depozície pri metóde vákuového naparovania umožňuje prípravu dobre definovaných epitaxných vrstiev, ako aj častíc s veľkosťou niekoľkých nanometrov.

V predkladanej práci boli pomocou vákuového naparovania pripravované epitaxné vrstvy oxidu céru na podložke monokryštálu platiny (111) (kapitola 7).

5.3 Depozícia-precipitácia

Depozícia-precipitácia (deposition-precipitation, D-P) patrí medzi štandardné chemické metódy prípravy nanometrických kovových častíc na rôzne typy podložiek. Podložka z oxidu kovu, vo forme prášku či tenkej vrstvy, je vložená do roztoku. V prípade depozície zlata je používaný vodný roztok HAuCl_4 . Pred vložením vzorky je pH roztoku nastavované pomocou zásady (často NaOH). So zvyšujúcim sa pH dochádza v roztoku k hydrolýze komplexu $[\text{AuCl}_4]^-$ a postupnému nahrádzaniu chlóru hydroxylovou skupinou:



V závislosti na pH dochádza prostredníctvom elektrostatickej príťažlivosti k depozícii príslušných zlatých komplexov $\text{Au}(\text{OH}_x)\text{Cl}_{4-x}^-$ na povrch substrátu. Vo

všeobecnosti totiž platí, že povrch oxidu sa v závislosti na charaktere roztoku (kyslý, zásaditý) polarizuje, získava elektrický náboj [118]. Väčšina oxidov má amfoterné vlastnosti, preto charakter a veľkosť náboja závisí na hodnote pH v roztoku. V prípade zásaditého pH sa povrch nabíja záporne, zatiaľ čo v kyseline sa na povrchu vytvorí kladný náboj. A teda logicky, existuje medzná hodnota pH, pri ktorej je povrch oxidu neutrálny. Táto hodnota sa nazýva izoelektrický bod (isoelectric point - IEP) a je charakteristická pre jednotlivé materiály. V rámci metódy D-P sa pH v roztoku nastavuje na hodnotu blízku IEP materiálu podložky. V tomto prípade dochádza k depozícii malých, katalyticky aktívnych častíc s nízkym obsahom chlóru [64]. Bolo totiž dokázané, že prítomnosť chlóru výrazne znižuje aktivitu katalyzátoru [119]. Navyše podporuje pohyblivosť zlatých častíc na povrchu substrátu a tým ich aglomeráciu [119].

V prípade, že pH je nižšie ako izoelektrický bod podložky, dochádza k intenzívnej adsorpcii záporných komplexov a tým tvorbe príliš veľkých, katalyticky neaktívnych častíc. Navyše, pri nižšom pH obsahujú zlaté komplexy väčšie množstvo chlóru. Na druhej strane, ak je hodnota pH príliš vysoká (vzhľadom k IEP podložky), je povrch substrátu záporný a adsorpcia zlata sa zastavuje. Vhodné nastavenie hodnoty pH v roztoku prekursoru je preto základom k príprave katalyticky aktívneho systému. K depozícii malých nanometrických častíc na povrchu substrátu je najvýhodnejšie použiť pH roztoku približne rovnaké, prípadne mierne vyššie ako IEP podložky [77, 118].

Po depozícii kovu z roztoku nasledujú ďalšie procedúry ako sušenie, oplachovanie vo vode a následne kalcinácia vo vzduchu či redukcia vo vodíku, prebiehajúca pri zvýšenej teplote. Tieto procedúry napomáhajú k odstráneniu zvyškov chlóru prítomných z depozície v roztoku, prípadne k zvýšeniu pórovitosti povrchu a tým odkrytiu zlatých častíc pôvodne skrytých pod povrchom vzorky.

Okrem hodnoty pH v roztoku, závisí teda charakter deponovaného zlata na mnohých ďalších parametroch, akými sú teplota, koncentrácia roztoku, doba depozície v roztoku, druh materiálu substrátu či teplota kalcinácie alebo redukcie.

Metódou depozície-decípitácie boli nanášané zlaté nanočastice na podložku oxidu céru v kapitole 6.

VÝSLEDKY

6. Systém Au/CeO_x

Kapitola 6 je venovaná katalytickým systémom zlato-oxid céru. Navrhujeme nový postup pri príprave systémov zlatých nanočastíc na podložku oxidu céru. V podkapitole 6.1 sa venujeme vrstvám Au/CeO_x/Si. Porovnávame systémy s rôznymi parametrami prípravy. Podkapitola 6.2 sa týka systémov Au/CeO_x/C/Si, taktiež sme sledovali vplyv parametrov prípravy vzoriek na charakter zlatého depozitu. Navyše, bola testovaná katalytická aktivita vrstiev pri CO oxidácii.

6.1 Systém Au/CeO_x/Si

Experimenty v tejto časti dizertačnej práce boli publikované [120] a pojednávajú o príprave a charakterizácii systému Au/CeO_x/Si. Pri príprave spomínaného systému bola využitá kombinácia fyzikálnych a chemických metód. Oxid céru bol na kremíkovú podložku nanesený pomocou magnetrónového naprašovania. Na povrch oxidu céru bolo chemickou metódou deponované zlato vo forme nanočastíc. Charakter nanesených častíc (veľkosť, hustota častíc, množstvo zlata) boli analyzované mikroskopickými metódami (SEM, TEM) a metódou fotoelektrónovej spektroskopie (XPS).

6.1.1 Príprava vzoriek

Ako podložka pod skúmané katalytické vrstvy bol použitý kremíkový wafer (Si(111), typu p). Vrstva oxidu céru s hrúbkou ~12-16 nm bola na povrch Si deponovaná pomocou magnetrónového naprašovania z terča CeO₂ (detaily uvedené v podkapitole 4.3.1).

Zlato bolo deponované metódou depozície-precipitácie na povrch oxidu céru. Podložky CeO_x/Si boli ponorené do vodného roztoku prekursoru H₂AuCl₄·4H₂O (čistota 99%, Kishida Chemical Co., Osaka, Japonsko). Vzorky boli ponorené do pripraveného roztoku na rôznu dobu (2 min, 6 min, 12 min, 18 min). Počiatočná koncentrácia roztoku bola vo všetkých prípadoch 10,4·10⁻⁴ M.

Podľa literatúry [121] je izoelektrický bod oxidu céru 6,7 – 8,6. V rámci tohto experimentu sme použili hodnoty pH 7 a 10, bol sledovaný vplyv odlišného pH na výsledný charakter zlatého depozitu. Hodnoty pH roztokov boli nastavované (s presnosťou ± 1) dodaním 2 M NaOH (granulované, čistota 98 %, Kishida Chemical Co., Osaka, Japonsko) roztoku do vodného roztoku prekursoru.

Po príslušnej dobe v roztoku boli vzorky vybrané, omyté v destilovanej vode a vysušené pri teplote ~ 340 K. Nasledovala kalcinácia pri teplote 570 K po dobu 2 hod. Po týchto procedúrach neboli na povrchu vzoriek pozorované žiadne stopy chlóru, ako bolo overené pomocou metódy XPS.

Zoznam pripravených vzoriek je uvedený v tabuľke 6.1.

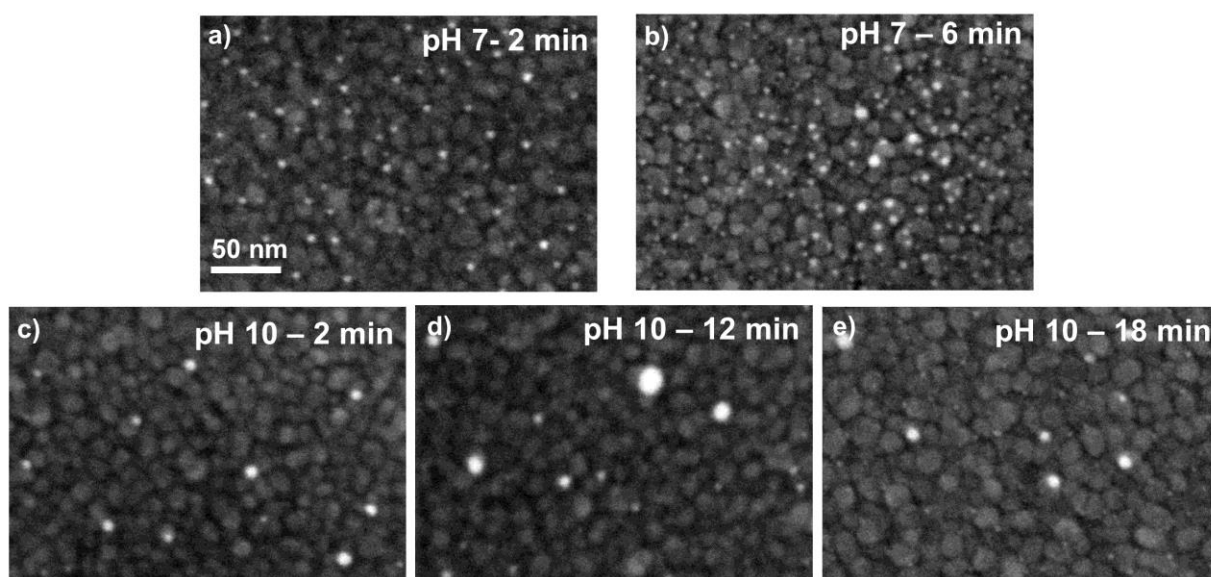
Tabuľka 6.1: Zoznam a parametre prípravy skúmaných Au/CeO_x/Si vzoriek.

Označenie vzorky	pH	Čas v roztoku [min]
1	7	2
2	7	6
3	10	2
4	10	12
5	10	18

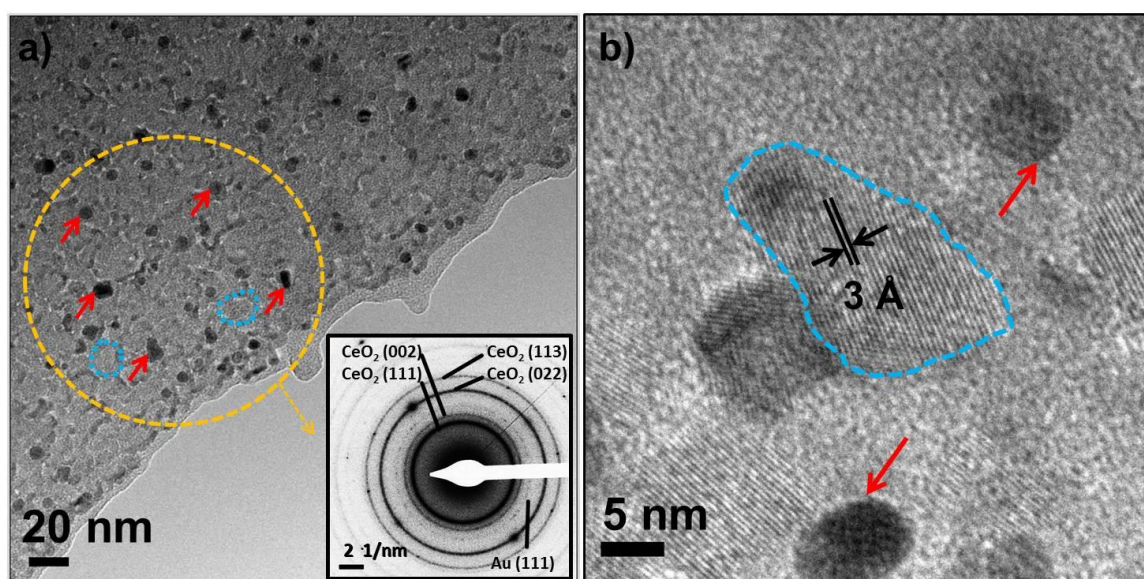
6.1.2 Výsledky a diskusia

Povrch skúmaných vzoriek môžeme sledovať na obrázkoch z rastrovacieho elektrónového mikroskopu (obrázok 6.1). Sivé zrná s veľkosťou približne 10-20 nm sú tvorené oxidom céru. Deponované častice zlata pozorujeme ako biele kruhové body na povrchu oxidu céru. Keďže použitá metóda SEM nám neposkytovala informácie o prvkovom zložení, prítomnosť zlata bola overená pomocou metódy HRTEM (obrázok 6.2). Difrakčné kruhy a body v difraktograme SAED (Obr. 6.2, a)), naznačujúce prítomnosť kryštalických zŕn, potvrdzujú, že sa jedná o oxid céru. Je vidno taktiež slabý nespojitý difrakčný kruh od Au(111).

Na obrázkoch SEM je vidno, že zlaté častice sú vo všetkých prípadoch na povrchu oxidu céru deponované relatívne homogénne. Analýzou SEM obrázkov v programe Gwyddion boli získané parametre nanosených častíc. Budeme sa im venovať ďalej v texte.



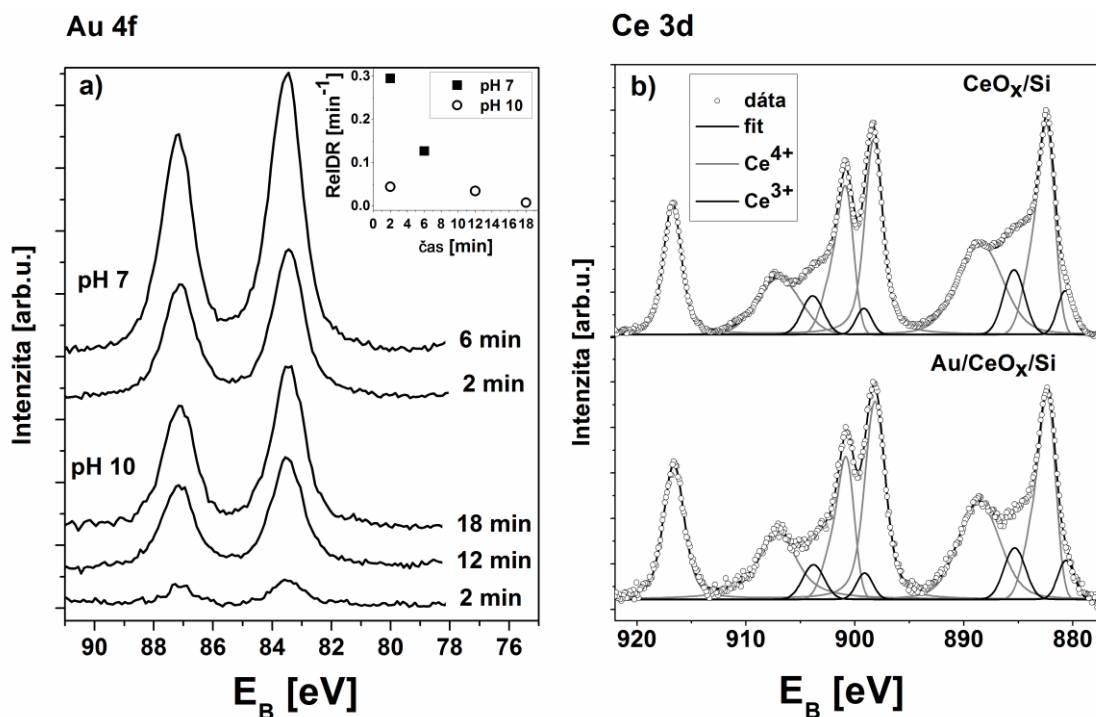
Obrázok 6.1: SEM obrázky vzoriek Au/CeO_x/Si: a) pH 7, 2 min, b) pH 7, 6 min, c) pH 10, 2 min, d) pH 10, 12 min, e) pH 10, 18 min. Mierka je na všetkých obrázkoch rovnaká.



Obrázok 6.2: TEM obrázky zo vzorky Au/CeO_x/C/Si (pripravenej rovnakým spôsobom ako skúmané vzorky): a) vložený obrázok zobrazuje difraktogram SAED z oblasti označenej žltým kruhom, b) povrch vzorky zobrazený vo väčšom rozlíšení, mriežkový parameter oxidu céru je ~3 Å (oblasti ohraničené modrou prerušovanou čiarou sú zná oxidu céru a červené šípky označujú zlaté častice).

Ďalej sa budeme zaoberať dátami XPS. Na obrázku 6.3, a) sú porovnané Au 4f XPS spektrá vzoriek Au/CeO_x/Si pripravených z roztokov s pH 7 a pH 10 s rôznymi dobami ponorenia. Zobrazené spektrá sú po odčítaní Shirleyho pozadia. Vázbová

energia píku Au $4f_{7/2}$ má hodnotu 83,5 eV, čo naznačuje kovový charakter častíc. Táto hodnota, mierne nižšia ako hodnota zodpovedajúca objemovému zlatu (84,0 eV), je pravdepodobne spôsobená interakciou zlatých častíc s podložkou oxidu céru. Podobný posun väzbových energií bol pozorovaný v prípade depozície zlata na podložky z viacerých systémov kov-oxid [46, 122]. V publikácii [122] bola sledovaná interakcia zlatých nanočastíc (s veľkosťou do 10 nm) s podložkami SiO₂, TiO₂ a ZrO₂. Nízke hodnoty väzbových energií stavu Au $4f_{7/2}$ (83,6 eV) na podložke TiO₂ a dokonca ešte nižšie hodnoty na SiO₂ vysvetlili autori prenosom elektrónov zo substrátu na častice, ako aj vplyvom tvaru častíc (malé 3D častice obsahujú relatívne viac atómov v rohoch a na stranách ako častice tvorené väčšími fazetami, čo má vplyv na väzbovú energiu elektrónov pochádzajúcich z týchto atómov).



Obrázok 6.3: XPS spektrá zo vzoriek Au/CeO_x/Si s rôznou dobou depozície v roztokoch pH 7 a pH 10: a) spektrá Au 4f, vložený obrázok zobrazuje závislosť relatívnej rýchlosti depozície („RelDR“) na dobe, po ktorú bola vzorka vložená do roztoku (čierne štvorce zodpovedajú vzorkám z roztoku pH 7, biele krúžky vzorkám z roztoku pH 10), b) Ce 3d spektrá referenčnej vzorky CeO_x/Si (horné spektrum) a vzorky **1** - Au/CeO_x/Si (dolné spektrum).

Z vývoja intenzít píkov Au 4f na obrázku 6.3 a) je zrejмый ich nárast s rastúcou dobou, po ktorú bola vzorka ponorená do roztoku (v prípade pH 7 aj pH 10). Vo

vloženom obrázku v Obr. 6.3, a) je vynesená závislosť relatívnej rýchlosti depozície zlata (ozn. „RelDR“) na dobe ponorenia vzorky v roztoku. Tento parameter bol vypočítaný ako zmena množstva zlata, nachádzajúceho sa na povrchu vzorky (získané z XPS, bude diskutované ďalej v texte), s dobou ponorenia v roztoku počas procesu depozície. Je zjavné, že rýchlosť depozície nie je v čase konštantná. V oboch prípadoch dochádza po prvých niekoľkých minútach k spomaleniu rýchlosti adsorpcie zlata. Na rozdiel od roztoku s pH 10, v prípade pH 7 je adsorpcia zlata v počiatočnej fáze niekoľkokrát vyššia. So zvyšujúcou sa dobou vzorky v roztoku rýchlosť depozície v oboch prípadoch klesá. V prípade pH 7 je tento pokles vzhľadom k počiatočnej hodnote veľmi výrazný. Rápídna adsorpcia zlatých častíc na povrch substrátu v prípade nižšieho pH a jej pokles v prípade vyššieho pH je v súlade s literatúrou [77, 118].

Na obrázku 6.3, b) sú porovnané Ce 3d spektrá zo vzorky **1** (pH 7, 2 min) s referenčnou vzorkou CeO_x/Si bez deponovaného zlata. Referenčná vzorka bola kalcinovaná na 570 K, podobne ako ostatné skúmané Au/CeO_x/Si vzorky. Ce 3d spektrum oxidu céru pozostáva celkovo z desiatich pík (ako už bolo spomenuté v kapitole 3.1). Tri spin-orbitálne dublety pochádzajúce od Ce⁴⁺ a dva dublety od Ce³⁺ oxidačného stavu reprezentujú rôzne usporiadania počiatočných aj konečných fotoemisných stavov [123]. Predložené spektrá oxidov céru boli fitované piatimi dubletmi prislúchajúcimi patričným komponentom podľa [100]. Z pomeru plôch pík Ce³⁺/Ce⁴⁺ je možné aspoň približne porovnať mieru redukcie skúmaných vzoriek [100]. Na všetkých Au/CeO_x/Si vzorkách má pomer Ce³⁺/Ce⁴⁺ temer rovnakú hodnotu ~0,12. V porovnaní so vzorkami s prítomnosťou zlata, referenčná vzorka CeO_x/Si vykazuje mierne vyšší stupeň redukcie (Ce³⁺/Ce⁴⁺ ~0,15). Tento výsledok je v súlade s predpokladom, spomenutým vyššie, že presun záporného náboja z CeO_x substrátu na Au častice spôsobí zníženie väzbovej energie zlata.

Parametre častíc, získané analýzou XPS a SEM meraní, sú spracované v tabuľke 6.2. Parameter „priemerná veľkosť častíc“ predstavuje priemernú hodnotu priemerov častíc nachádzajúcich sa na SEM obrázkoch. V prípade každej vzorky bolo k analýze použitých 200-300 častíc z viacerých obrázkov. „Hustota častíc“ predstavuje počet častíc nachádzajúcich sa na 1 μm² podložky oxidu céru. V tabuľke 6.2 sú taktiež uvedené množstvá zlata získané z XPS spektier. Tieto množstvá boli získané pomocou vzťahu (10) (podkapitola 3.1) z plôch pík Au 4f, Ce 3d, O 1s a C 1s so započítaním citlivostných faktorov. V našom prípade sa však nejedná

o homogénne vzorky (viď SEM snímky na Obr. 6.1), pre ktoré daný vzťah platí. Prezentované hodnoty teda nevyjadrujú skutočné atomárne koncentrácie zlata, ale parametre im úmerné.

Tabuľka 6.2: Charakteristiky zlatých častíc na vzorkách Au/CeOx/Si, získané pomocou analýzy SEM obrázkov a XPS spektier.

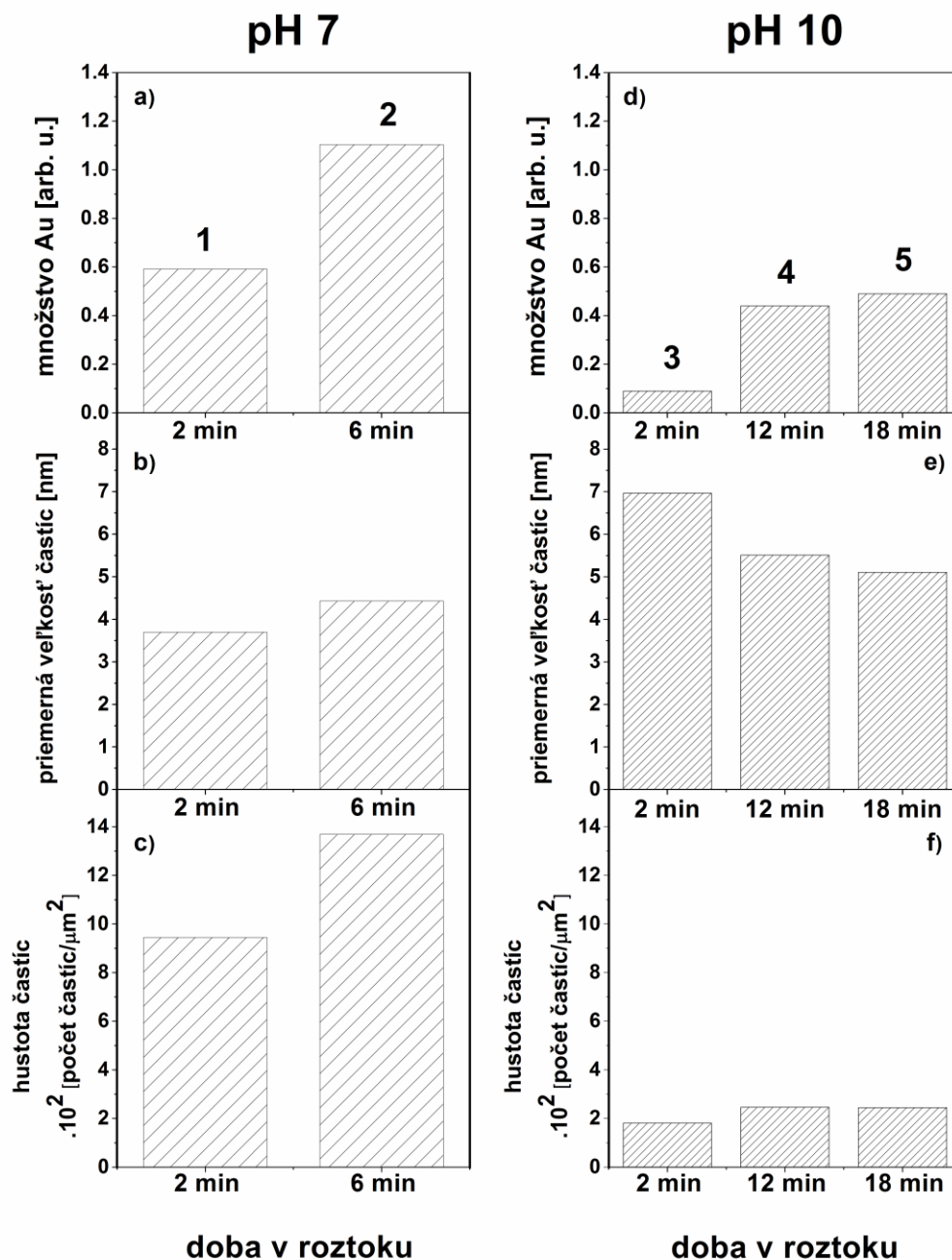
vzorka	priemerná veľkosť častíc ^a [nm]	hustota častíc ^a ·10 ² [počet č.·μm ⁻²]	množstvo zlata ^b [arb.u.]
1	3,7	9,4	0,59
2	4,4	13,7	1,10
3	7,0	1,8	0,09
4	5,5	2,5	0,44
5	5,1	2,4	0,49

^azískané pomocou SEM, ^bzískané pomocou XPS

Parametre skúmaných vzoriek, uvedené v tabuľke 6.2, sú pre lepšie porovnanie zároveň vynesené v grafoch na obrázku 6.4. Porovnaním vzoriek pripravených z roztokov s rôznou hodnotou pH vidíme, že vzorky **1** a **2** (pH 7) obsahujú oveľa väčšie množstvo zlata ako vzorky **3**, **4**, **5** (pH 10). Konkrétne, množstvo zlata na vzorke **1** je asi 6 krát vyššie ako na vzorke **3**, aj keď obe vzorky boli ponorené do príslušného roztoku na rovnakú dobu, 2 minúty.

V súlade s množstvom zlata, taktiež hustoty častíc sú oveľa nižšie na vzorkách z roztoku s pH 10, dokonca v prípadoch, keď boli vzorky v roztoku ponorené na oveľa dlhšiu dobu (až 18 min) ako vzorky **1** a **2**. Oveľa intenzívnejšia adsorpcia v prípade pH 7 je v súlade s mechanizmom depozície kovových častíc z roztoku prekursoru. V prípade, že je hodnota pH nižšia ako izoelektrický bod podložky, substrát sa nabije kladne a dochádza k intenzívnej depozícii záporného $\text{Au}(\text{OH}_x)\text{Cl}_{4-x}^-$ komplexu. So zvyšovaním pH získava povrch „zápornejší“ náboj vzhľadom k roztoku, takže adsorpcia príslušných skupín klesá [77, 118,119, 124].

Čo sa týka veľkosti častíc, vzorky pripravené z roztoku s pH 7 vykazujú vo všeobecnosti nižšie hodnoty (okolo 4 nm) ako vzorky pripravené z roztoku s vyšším pH (veľkosti okolo 5-7 nm). Po 12 minútach v roztoku s pH 10 priemerná veľkosť častíc klesá, zatiaľ čo hustota častíc mierne narastie vzhľadom k hodnotám po dvoch minútach, ako si môžeme všimnúť na Obr. 6.4 e) a f). Tento jav je možné vysvetliť dodatočnou nukleáciou malých častíc medzi väčšími, vzniknutými

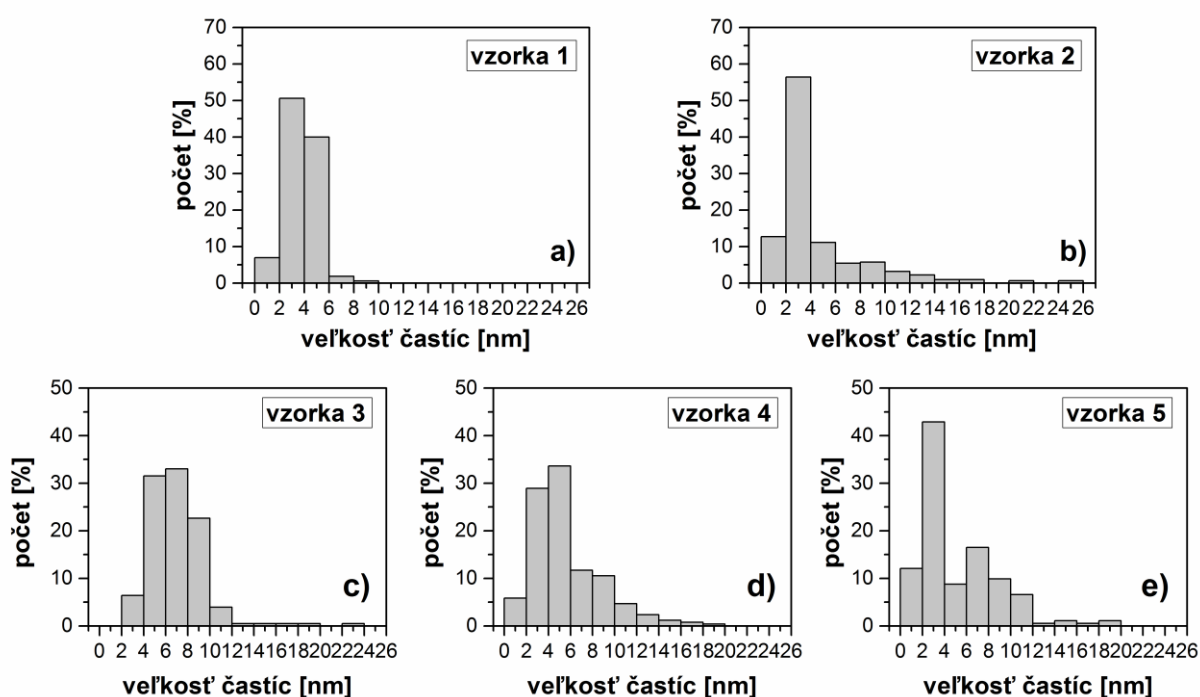


Obrázok 6.4: Charakteristiky vzoriek Au/CeO_x/Si získané analýzou SEM a XPS dát: a), d) množstvo zlata z XPS, b), e) priemerná veľkosť častíc, c), f) hustota častíc v závislosti na dobe ponorenia vzorky v roztoku s pH 7 (vľavo) a pH 10 (vpravo).

v počiatočných štádiách depozície. S dlhšou depozíciou (18 min) v roztoku pH 10, hustota častíc zostáva približne rovnaká a priemerná veľkosť zlatých nanočastíc ešte mierne poklesne. Tu sa však už pohybujeme na hranici presnosti určenia ako veľkosti častíc, tak aj ich hustoty. Na druhú stranu z meraní XPS vidíme, že

množstvo zlata deponované na podložke rastie. Tento fakt podporuje náš predpoklad, že v tejto fáze rastu sa na vzorke vylučujú veľmi malé častice.

Obrázok 6.5 zobrazuje rozdelenia veľkostí zlatých nanočastíc (získané analýzou SEM obrázkov) zo všetkých skúmaných vzoriek. Hodnoty v histogramoch sú normované na 100 častíc. Pri vzorkách **1** a **2** (pH 7) (Obr. 6.5, a) a b)) veľkosti častíc vykazujú úzke rozdelenia. U vzorky **1** (pH 7, 2 min) leží väčšina priemerov častíc v rozsahu 2-6 nm. Po 6 minútach v roztoku (vzorka **2**) je rozdelenie častíc ešte užšie, s výrazným maximom v rozsahu 2-4 nm.



Obrázok 6.5: Histogramy veľkostí zlatých častíc zo vzoriek Au/CeO_x/Si, pripravených ponorením do roztokov: a) pH 7, 2 min (vzorka **1**), b) pH 7, 6 min (vzorka **2**), c) pH 10, 2 min (vzorka **3**), d) pH 10, 12 min (vzorka **4**), e) pH 10, 18 min (vzorka **5**).

Na vzorke **3** (pH 10, 2 min), najväčší počet častíc spadá medzi veľkosti 4-10 nm, častice s veľkosťami do 2 nm na tejto vzorke neboli viditeľné. Napriek tomu, prítomnosť zlatých nanočastíc v dispergovanej forme, ktoré nie sme schopní zaznamenať pomocou metódy SEM, nie je možné vylúčiť. Po 12 minútach v roztoku sa však častice s veľkosťami do 2 nm na povrchu vzorky objavujú (vzorka **4**, viď Obr. 6.5, d)). Po dlhšej dobe (vzorka **5**) sa častice v rozsahu 2-4 nm stávajú dominantné (Obr. 6.5, e)) a počet tých s veľkosťami 0-2 nm sa oproti vzorke **4** relatívne zvýši. Uvedené výsledky podporujú našu hypotézu, spomenutú vyššie,

ohľadom tvorby nových malých nanočastíc medzi väčšími v prípade vzoriek **4** a **5** (vid' komentár k veľkostiam častíc k obrázku 6.4). Zo zvyšujúceho sa „chvosta“ rozdelenia častíc s dobou strávenou v roztoku môžeme uzavrieť, že s postupom času dochádza k ďalšiemu rastu častíc vytvorených v počiatočných fázach depozície.

Vo všeobecnosti môžeme uzavrieť, že vývoj rastu zlatých častíc vedie v prípade oboch typov vzoriek k rozdeleniam veľkostí častíc s maximami v rozsahu 2-4 nm. Neexistuje teda podstatný rozdiel medzi priemernými veľkosťami častíc pripravenými z roztoku s pH 7 a pH 10. U oboch sa po určitom čase rýchlosť rastu zastavuje a rozdelenie veľkostí sa ďalej s časom príliš nemení. Podľa literatúry [125], izoelektrický bod častice klesá s jej rastom. Ako bolo už spomenuté [77], s rastúcim pH roztoku (vzhľadom k IEP podložky) depozícia negatívnych zlatých komplexov klesá. Preto s poklesom IEP rastúcich častíc rýchlosť ďalšej depozície na už deponované zlaté častice klesá a pri veľkostiach nad 4-6 nm je zanedbateľná. V tomto prípade sa zlaté komplexy preferenčne adsorbujú na povrchu oxidu céru a pozorujeme nové nanočastice medzi už existujúcimi.

Vzorky pripravené z roztoku s pH 7 (čo je hodnota blízka IEP oxidu céru), obsahujú veľmi malé (2-4 nm) zlaté nanočastice deponované s veľkou hustotou. Pri hodnote pH presahujúcej IEP podložky sa veľkosť deponovaných častíc v našom prípade podstatne nemení. Tento jav je v súlade s publikáciou [77] týkajúcou sa depozície zlata z vodného roztoku HAuCl_4 na povrch práškoveho substrátu TiO_2 .

V prípade vzoriek z roztoku s pH 10, množstvo deponovaného zlata je oveľa nižšie. Veľmi pomalá depozičná rýchlosť môže v tomto prípade spôsobiť, že zlaté komplexy preferenčne adsorbujú na defektoch a nečistotách, čo môže byť dôvodom mierne väčšej priemernej veľkosti nanočastíc pri tejto hodnote pH.

6.1.3 Zhrnutie

V podkapitole 6.1 boli skúmané systémy $\text{Au/CeO}_x/\text{Si}$, pripravené kombináciou magnetronového naprašovania oxidu céru a následnej depozície zlata chemickou metódou z roztoku prekursoru.

Bolo pozorované, že po ponorení substrátu na niekoľko minút do vodného roztoku $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sa na povrchu substrátu vytvorili kruhové častice tvorené kovovým zlatom s veľkosťami prevažne do 10 nm.

Množstvá deponovaného zlata na povrchu Au/CeO_x/Si vzoriek a oxidačné stavy prítomných prvkov boli sledované pomocou metódy XPS. Veľkosti častíc a ich hustoty boli spracovávané z obrázkov SEM.

V rámci experimentov bol sledovaný vplyv pH roztoku a doby imerzie substrátu na charakter zlatých nanočastíc. Boli pripravené roztoky s pH v okolí izoelektrického bodu oxidu céru (7 a 10). V prípade nižšieho pH prebiehala intenzívnejšia depozícia zlata a častice boli deponované s väčšou hustotou. Tieto výsledky zodpovedajú zdrojom z literatúry [119, 126], podľa ktorej pri pH roztoku nižšom ako je izoelektrický bod podložky, dochádza k výraznej adsorpcii záporne nabitého komplexu Au(OH_x)Cl_{4-x}⁻. Na rozdiel od toho, adsorpcia z roztoku s pH 10 prebieha výrazne pomalšie.

Čo sa týka veľkosti, častice s menšou priemernou veľkosťou (~4 nm) boli deponované s úzkou distribúciou na vzorkách z roztoku s pH 7. Vzorky z roztoku s pH 10 vykazovali spočiatku častice o niečo väčšie (~7 nm), avšak so zvyšujúcou sa dobou substrátu v roztoku priemerná veľkosť častíc klesala. Tento jav bol spôsobený dodatočnou tvorbou nových častíc medzi už existujúcimi po niekoľkých minútach v roztoku.

6.2 Systém Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si

Ako už bolo spomínané v podkapitole 1.2.1, viaceré práce v skupine povrchov na KFPP sa zaoberali prípravami vrstiev oxidu céru naprášaného na rôzne druhy uhlíka (uhlíková fólia, skelný uhlík, uhlíkové nanotrúbky). Nezávisle na type uhlíka bolo pozorované zvýšenie porozity vrstvy oxidu céru. V predkladanej práci bola v rámci snahy o zväčšenie povrchu substrátu pre depozíciu kovových častíc použitá vrstva oxidu céru naprášaného na uhlíkovú vrstvu. Uhlík bol v našom prípade deponovaný, podobne ako oxid céru, pomocou magnetrónového naprašovania. Na povrch takto pripraveného oxidu céru bolo následne z roztoku prekursoru, podobne ako v predchádzajúcej podkapitole, deponované zlato alebo platina.

V rámci experimentov boli porovnávané vzorky Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si s odlišným spôsobom depozície roztoku, ako aj jeho parametrov (pH, koncentrácia). Charakter nanosených častíc bol získaný z analýzy obrázkov SEM a spektier XPS a HAXPES. Použitím oboch spektroskopických metód sme získali informácie z rôznych častí povrchov skúmaných vzoriek. Katalytická aktivita experimentálnych systémov bola overená pomocou reakcií CO+O₂ pri atmosférickom tlaku. Chemický stav vzoriek pred a po reakcii bol porovnaný prostredníctvom XPS a HAXPS metód.

6.2.1 Príprava vzoriek

Ako podložka pod skúmané systémy bol opäť použitý Si wafer ((111), typ p). Uhlík bol na kremíkový substrát deponovaný v hrúbke ~30 nm prostredníctvom magnetrónového naprašovania z uhlíkového terča. Na uhlíkovú vrstvu bol následne naprášaný oxid céru v hrúbke ~4 nm (detailné informácie týkajúce sa naprašovania sú uvedené v podkapitole 4.3.1).

Zlato bolo nanosené na naprášané vrstvy oxidu céru, rovnako ako v prípade vzoriek Au/CeO₂/Si, metódou depozície-precipitácie z vodného roztoku prekursoru HAuCl₄·4H₂O (čistota: 99%, Kishida Chemical Co., Osaka, Japonsko). Hodnota pH roztoku bola nastavená na hodnoty 7 a 10 (s presnosťou ± 1) pridaním 2 M NaOH (granulované, čistota 98 %, Kishida Chemical Co., Osaka, Japonsko) roztoku do vodného roztoku prekursoru.

Depozícia roztoku prebiehala dvoma spôsobmi. V jednom prípade bol roztok na substrát nanosený pomocou mikropipety. Povrch vzorky bol voči vodnému roztoku nezmáčavý, po nanosení pipetou sa vytvorila kvapka, pokrývajúca temer celý povrch vzorky. Následne bola vzorka vysušená a roztok zanechal na povrchu kruhovitú stopu. Pri tomto postupe sme predpokladali, že väčšina zlata prítomného v roztoku zostane po depozícii na vzorke. Vzorky pripravené týmto spôsobom sú označované skratkou DR (drop casting). V rámci prezentovaných experimentov uvádzame výsledky dvoch vzoriek pripravených kvapkaním. Obe boli pripravené z roztoku s rovnakou koncentráciou. Líšia sa len hodnotou pH použitých roztokov.

Ďalším spôsobom nanosenia zlata bolo ponorenie waferu do roztoku po dobu ~1 min (spôsob analogický k príprave Au/CeO₂/Si vzoriek v podkapitole 6.1). Po vyňatí z roztoku bola vzorka vysušená vzduchom. Vzorky pripravené ponorením sú ďalej označované ako IM („immersed“). V tomto prípade boli vzorky pripravené ponorením do roztokov s rôznou koncentráciou (pH roztokov bolo v týchto prípadoch rovnaké).

Všetky vzorky boli následne omyté v destilovanej vode a vysušené pri teplote ~340 K. Nasledovala kalcinácia pri 570 K po dobu 2 hod.

Podobne boli vyrobené dve vzorky s prítomnosťou platiny. V ich prípade bol prekursor H₂PtCl₆.6H₂O (čistota: 98,5%, Kishida Chemical Co., Osaka, Japan) rozpustený v etanole. V prípade platiny bol roztok na vzorku nanosený pomocou mikropipety, podobne ako u zlata. Etanol kremíkový wafer dobre zmáča, po kvapnutí roztoku sa kvapalina rovnomerne rozprestrela po povrchu vzorky. Systémy s prítomnosťou platiny boli pripravované a sušené v tzv. rukavicovom boxe (glove box), aby sme zabránili prístupu vlhkosti do materiálu práškoveho prekursoru, ako aj etanolu. Tento postup depozície platiny bol analogický s postupom bežne používaným na pracovisku v NIMS k príprave anodických vrstiev pre palivové články [127, 128]. Na rozdiel od platiny, zlato bolo deponované z vodného roztoku, preto v tomto prípade nebolo použitie rukavicového boxu nutné. Vysušené platinové vzorky boli redukované pri 670 K v prúde 10% H₂/He plynu počas 2 hod. Vzorky Pt/CeO₂/C/S sa líšili koncentráciou roztokov a teda množstvom nanoseného kovu.

Všetky vyššie spomenuté Au/CeO₂/C/Si a Pt/CeO₂/C/Si vzorky sú uvedené spolu s konkrétnymi parametrami prípravy v tabuľke 6.3.

Tabuľka 6.3: Zoznam pripravených Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si vzoriek a parametre ich prípravy.

Označenie vzorky	Parametre roztoku			Úprava po depozícii	
	pH	Koncentrácia ·10 ⁻⁴ [M]	Deponované množstvo [μl]	Kalcinácia	Redukcia
IM1	10	0,7	-	570 K	
IM2	10	5,2	-	570 K	
IM3	10	10,5	-	570 K	
DR1	7	1,3	20	570 K	
DR2	10	1,3	20	570 K	
Pt1	-	2,7	10		670 K
Pt2	-	10,6	10		670 K

Na skúmaných Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si vzorkách boli vykonané reakcie CO+O₂→CO₂ za atmosférického tlaku. Bolo pripravených viac vzoriek s rovnakými parametrami prípravy, ktoré teda považujeme za ekvivalentné. Na jednej z nich prebehla CO oxidácia, druhá bola charakterizovaná bez reakcie. Na vzorkách nepoužitých pre reakčný experiment, i na tých, kde reakcia prebehla, boli následne uskutočnené XPS, HAXPES a SEM merania. Vzorky bez reakcie budú v ďalšom texte označované písmenom B (napr. **IM1B**).

6.2.2 Výsledky a diskusia

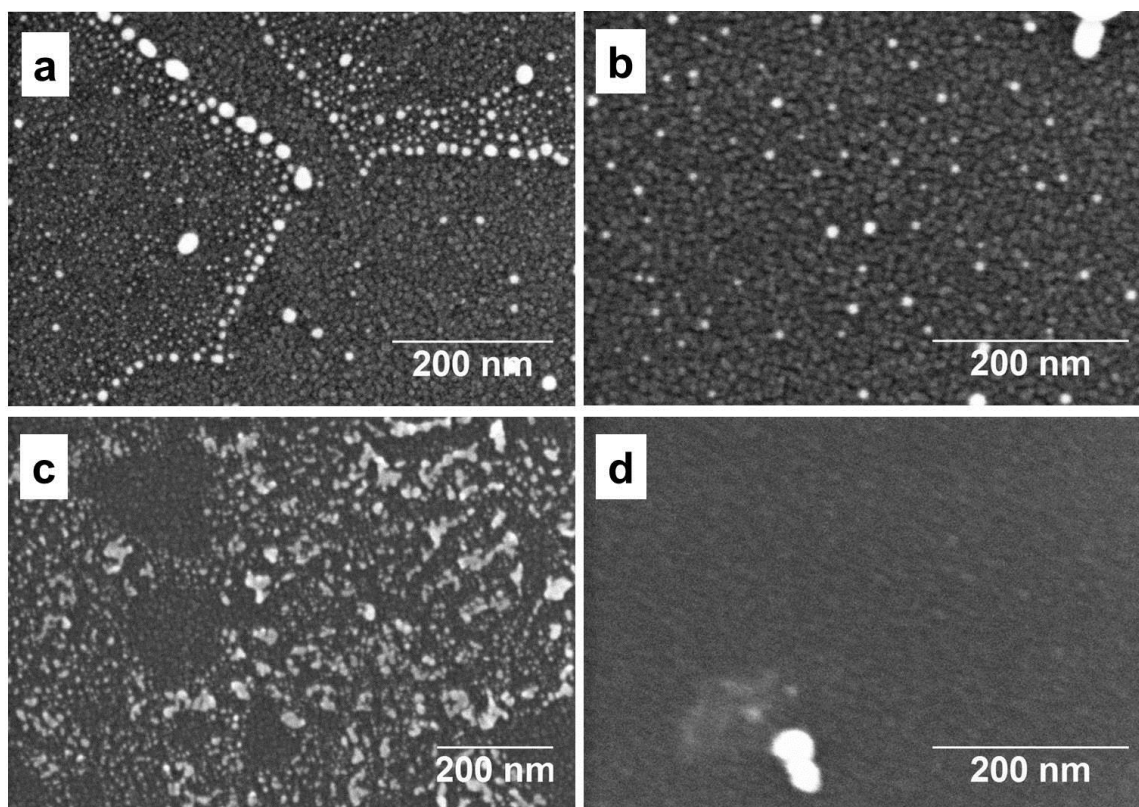
6.2.2.1 Charakterizácia systémov pomocou metódy SEM

Na obrázku 6.6 sa nachádzajú SEM obrázky povrchov Au/CeO_x/C/Si vzoriek, pripravených kvapkaním **DR1** (Obr. 6.6, a)), a ponorením do roztoku **IM3** (Obr. 6.6, b)), (detaily vzoriek vid' v tabuľke 6.3). Prítomnosť zlata bola potvrdená TEM meraniami (vid' predchádzajúca podkapitola 6.1). Zlato je možné sledovať ako biele častice na sivom zrnitom povrchu oxidu céru. V prípade kvapkaných vzoriek sú zväčša kruhové častice zlata usporiadané do nepravidelných útvarov. Útvary sú na každej vzorke rozdielne, hustota častíc na povrchu vzorky sa teda v závislosti od miesta výrazne odlišuje. Tento efekt si vysvetľujeme ako dôsledok procesu schnutia roztoku na povrchu waferu.

Na vzorkách pripravených ponorením do roztoku (Obr. 6.6, b)) sú častice deponované výrazne homogénnejšie. Na niektorých miestach síce pozorujeme väčšie zhluky častíc (obrázky neuvádzané v tejto práci), ktoré podľa všetkého vznikli ako pozostatok nedokonale vysušeného roztoku, ale vo všeobecnosti sú častice

usporiadané rovnomerne. Ich hustota je však oproti prvému spôsobu depozície nižšia.

SEM obrázok časti povrchu Pt/CeO_x/C/Si vzorky môžeme vidieť na Obr. 6.6, c). Častice platiny vytvárajú na povrchu rôzne rozmiestnené zhluky. Nie všetky častice sú kruhového tvaru, ako v prípade zlata. V niektorých prípadoch je otázne, či je možné daný útvar medzi častice platiny zaradiť alebo definitívne stanoviť jej hranice. Detailnejšia analýza týkajúca sa veľkosti častíc platiny nebola teda v prípade vzoriek Pt/CeO_x/C/Si uskutočnená.

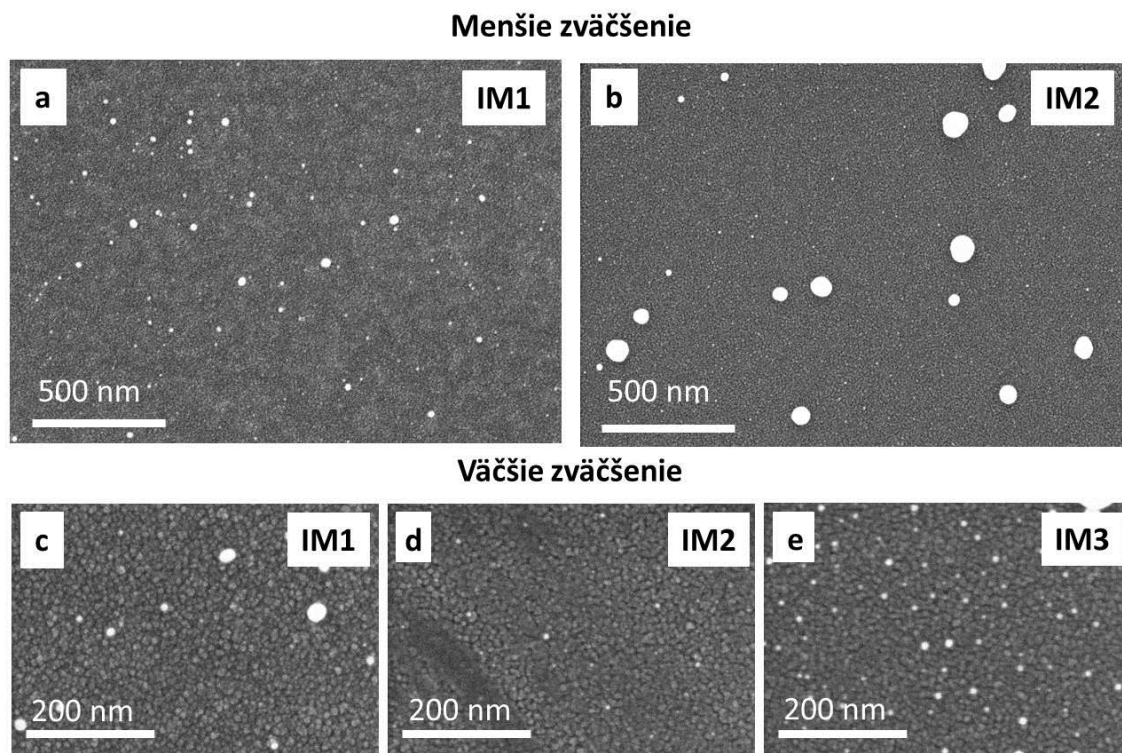


Obrázok 6.6: SEM obrázky pripravených systémov: a) vzorka Au/CeO_x/C/Si pripravená nanosením roztoku (**DR1**), b) vzorka Au/CeO_x/C/Si pripravená ponorením (**IM3**), c) vzorka Pt/CeO_x/C/Si (**Pt2**), d) vzorka Au/C/Si.

Zlato bolo deponované taktiež na čistý uhlík C/Si. Izoelektrický bod uhlíka (~1,4-7,1 v prípade aktívneho uhlia [129]) je nižší ako izoelektrický bod oxidu céru, podľa literatúry by zlato na takýto povrch adsorbovať nemalo. So zvyšujúcim sa pH voči IEP podložky klesá totiž adsorpcia zlatých komplexov na povrch substrátu. Rozdiel pH a IEP je u uhlíka výraznejší ako v prípade oxidu céru. Z obrázku 6.6, d), vzorky Au/C/Si po namočení v roztoku vidíme, že v tomto prípade naozaj nedochádza k výraznejšej depozícii zlatých častíc (podporené meraniami XPS).

Ďalej sa budeme konkrétnejšie zaoberať vplyvom spôsobu depozície roztoku, ako aj ostatných parametrov prípravy na charakter zlatých a platínových častíc.

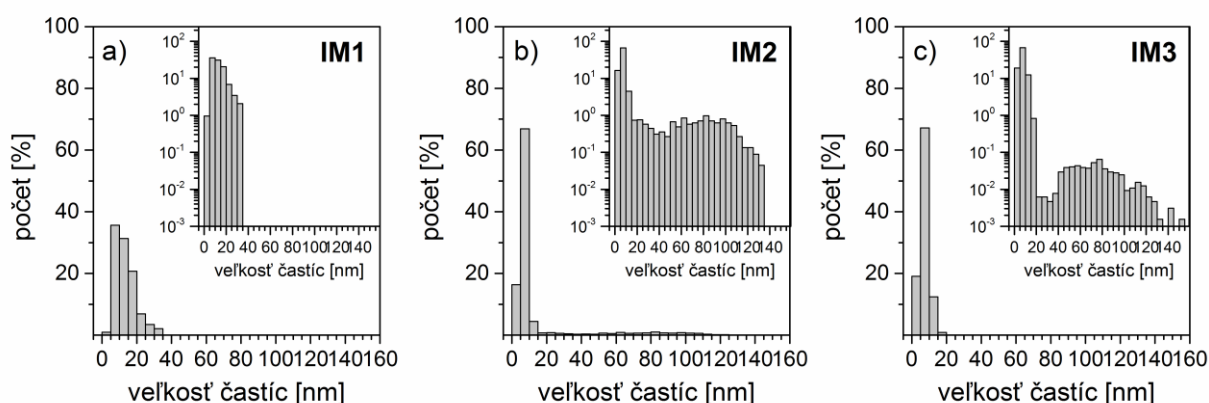
Na začiatok predstavíme výsledky analýzy vzoriek pripravených imerziou substrátu do roztokov prekursoru s rozdielnou koncentráciou (vzorky označené **IM1**, **IM2**, **IM3**, viď tabuľka 6.3). Na Obr. 6.7 sú zobrazené SEM snímky povrchov týchto vzoriek. Ako už bolo spomenuté vyššie, častice sú na povrchoch deponované relatívne homogénne.



Obrázok 6.7: SEM obrázky Au/CeO_x/C/Si vzoriek pripravených ponorením do roztoku: a) **IM1**, b) **IM2**, c) **IM1** zobrazené s väčším zväčšením, d) **IM2** zobrazené s väčším zväčšením, e) **IM3**.

Zo zobrazení s rôznym zväčšením je zjavné, že na povrchoch sa nachádzajú častice s výrazne odlišnými veľkosťami. Na obrázkoch s menším zväčšením môžeme sledovať väčšiu plochu vzorky a vidíme tak množstvo častíc s veľkosťami až niekoľko desiatok nanometrov (Obr. 6.7, a), b)). Povrch vzorky **IM3** je podobný ako u **IM2**, nie je preto zobrazený na Obr. 6.7. Obrázky získané s použitím väčšieho zväčšenia potvrdzujú prítomnosť častíc s veľkosťami do 10 nm, ktoré nebolo možné rozoznať na obrázkoch so zväčšením menším (Obr. 6.7, c), d), e)).

Pomocou softwaru Gwyddion boli z obrázkov SEM stanovené veľkosti zlatých častíc na povrchu Au/CeO_x/C/Si vzoriek. Tieto sú vo forme histogramov prezentované na obrázku 6.8. V rámci analýzy bolo spracovaných niekoľko obrázkov z každej vzorky. Celkovo bolo do štatistiky z jednotlivých vzoriek zahrnutých niekoľko stoviek častíc. Celkový počet častíc bol v histogramoch normalizovaný na 100.



Obrázok 6.8: Histogramy veľkostí zlatých častíc zo vzoriek Au/CeO_x/C/Si, pripravených ponorením do roztokov s odlišnou koncentráciou: a) **IM1** ($0,7 \cdot 10^{-4}$ M), b) **IM2** ($5,2 \cdot 10^{-4}$ M), c) **IM3** ($10,5 \cdot 10^{-4}$ M).

Na vzorke **IM1**, pripravenej z roztoku s najnižšou koncentráciou sa objavujú častice do veľkostí 35 nm (Obr. 6.8, a)). Rozdelenie veľkostí častíc dosahuje maximum v rozsahu 5-15 nm. Pri vyšších koncentráciách roztoku (Obr. 6.8, b), c)) sú rozdelenia užšie s maximom 0-15 nm. Navyše, v histogramoch b), c) sa pri veľkostiach ~80 nm objavuje druhé maximum. Počet týchto veľkých častíc je však v porovnaní s časticami s veľkosťou niekoľkých nanometrov veľmi nízky (preto sú vložené grafy v logaritmickej mierke).

Z obrázkov SEM bolo vypočítané taktiež relatívne pokrytie povrchu časticami zlata. Keďže na niektorých obrázkoch s menším zväčšením nebolo možné zaznamenať menšie častice a na obrázkoch s veľkým zväčšením nebol prítomný dostatočný počet veľkých častíc pre štatistické vyhodnotenie, boli oddelene vypočítané relatívne pokrytia časticami s veľkosťami < 20 nm a ≥ 20 nm. Výsledné relatívne pokrytie je súčtom týchto dvoch pokrytí a jeho hodnoty sú pre vzorky **IM1**, **IM2** a **IM3** uvedené v tabuľke 6.4. Sledujeme nárast celkového relatívneho pokrytia s nárastom koncentrácie roztoku použitého na prípravu vzoriek.

Tabuľka 6.4: Parametre pri depozícii zlata na vzorky Au/CeO_x/C/Si a charakteristika deponovaných zlatých častíc (získané z analýzy SEM a XPS dát).

Vzorka	Relatívne pokrytie ^a ·10 ⁻²	Priemerná veľkosť častíc <20 nm[nm] ^a	M/Ce ^b
IM1	0,48	11,4	0,37
IM2	1,24	8,6	0,89
IM3	2,54	7,3	1,38
DR1	-	6,8	2,94
DR2	-	11,4	0,16
Pt1	-	-	0,35
Pt2	-	-	1,87

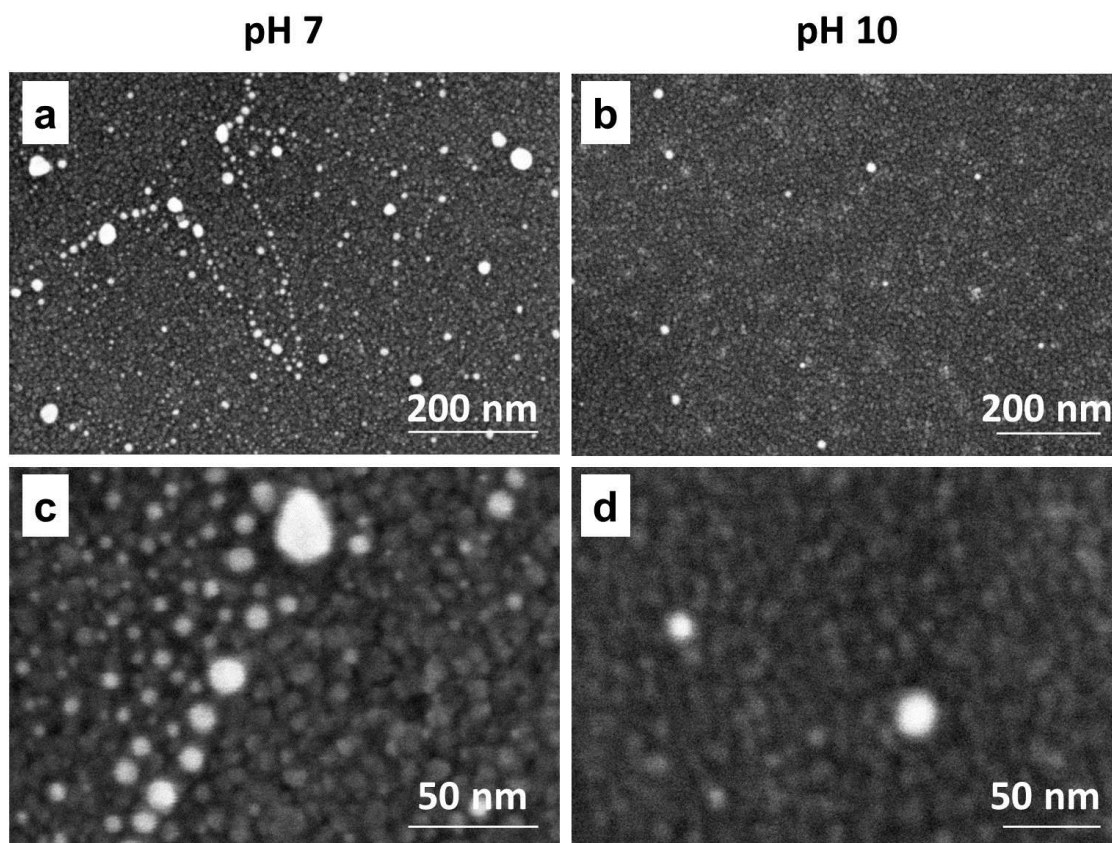
^a získané pomocou SEM, ^b získané pomocou XPS

V tabuľke 6.4 je ďalej uvedená priemerná veľkosť častíc menších ako 20 nm. Väčšie častice sú už podľa všetkého katalyticky neaktívne, ako bolo spomínané v úvode, preto boli zo štatistiky vyradené. Vidíme, že so zvyšujúcou sa koncentráciou prípravného roztoku klesá priemerná veľkosť častíc. Tento trend je zrejmý taktiež z Obr. 6.8 (rozdiel medzi histogramom a) a b),c), u ktorých sledujeme zvýšenie počtu častíc v intervale do 5 nm). Zmenšujúcu sa veľkosť častíc s rastúcou koncentráciou si, podobne ako v prípade vzoriek Au/CeO_x/Si (podkapitola 6.1), vysvetľujeme dodatočnou nukleáciou nových častíc. V tomto prípade je však väčší počet nukleačných centier spôsobený väčšou koncentráciou roztoku.

Druhým spôsobom depozície zlata bolo nanosenie časti roztoku vo forme kvapky na povrch vzorky pomocou mikropipety. V tejto časti budú prezentované výsledky dvoch vzoriek, **DR1** a **DR2**, pripravených metódou „drop“. pH použité na výrobu roztokov bolo 7 a 10.

SEM obrázky skúmaných vzoriek sú zobrazené na Obr. 6.9. V prípade **DR1** (pH 7, Obr. 6.9, a)) pozorujeme výrazne vyšší počet deponovaných častíc ako v prípade **DR2** (pH 10, Obr. 6.9, b)). Depozícia prebieha teda analogicky so vzorkami Au/CeO_x/Si, pripravenými imerznou (podkapitola 6.1). Nižšie pH vzhľadom k IEP substrátu má za následok väčší kladný náboj substrátu a tým výraznejšiu adsorpciu zlatých komplexov so záporným nábojom z roztoku. U vzorky **DR2** nebolo zlato na povrch viazané dostatočne silne (nižší kladný náboj podložky voči zlatým komplexom), dochádza pravdepodobne k jeho vymytiu vo vode počas prípravy vzoriek.

Relatívne pokrytie v prípadoch vzoriek **DR1** a **DR2** nebolo počítané kvôli nehomogénnej depozícii zlatých častíc. Hustota zhlukov na vzorkách sa v závislosti na polohe výrazne mení, výsledné pokrytie získané z niekoľkých SEM obrázkov by nezodpovedalo realite.

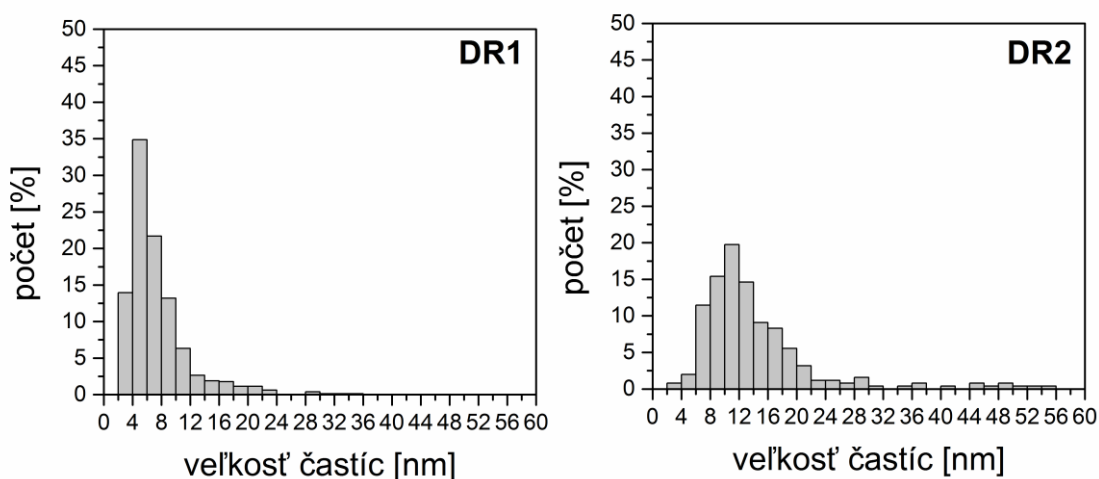


Obrázok 6.9: SEM obrázky Au/CeO_x/C/Si vzoriek pripravených kvapnutím roztoku na vzorku: a) a c) **DR1** (pH 7), b) a d) **DR2** (pH 10).

Priemerná veľkosť častíc bola v prípade vzoriek DR počítaná podobne ako v prípade vzoriek IM, pre častice menšie ako 20 nm. Hodnoty priemerných veľkostí častíc sú uvedené v tabuľke 6.4. Výrazne nižšia hodnota priemernej veľkosti častíc v prípade pH 7 sa zhoduje s výsledkami v podkapitole 6.1.

Porovnaním veľkostí častíc na vzorke **DR2** s imerznými vzorkami vidíme zhodu so vzorkou **IM1** (obe pripravené z roztoku s pH 10). Koncentrácia **IM1** ($0,7 \cdot 10^{-4}$ M) je najbližšia hodnote koncentrácie vzorky **DR2** ($1,31 \cdot 10^{-4}$ M), preto je možné predpokladať súvislosť medzi koncentráciou roztoku a veľkosťou deponovaných častíc. Čím vyššia koncentrácia, tým pozorujeme nižšiu priemernú veľkosť častíc.

Rozdelenia veľkostí častíc pre vzorky **DR1** a **DR2** sú uvedené na obrázku 6.10. Rozdelenie získané zo vzorky pripravenej s roztokom s nižším pH (Obr. 6.10 a)) vykazuje užšie rozdelenie častíc. Najvyšší počet častíc sa nachádza v rozsahu 4-8 nm, priemerná veľkosť častíc do 20 nm je 6,8 nm. Na rozdiel od toho, vzorka s pH 10 (Obr. 6.10, b)) je charakteristická širším rozdelením s maximom posunutým k vyšším hodnotám veľkostí (priemerná veľkosť 11,4 nm).



Obrázok 6.10: Histogramy veľkostí zlatých častíc zo vzoriek Au/CeO_x/C/Si, pripravených kvapkaním roztokov s: a) **DR1** (pH 7), b) **DR2** (pH 10).

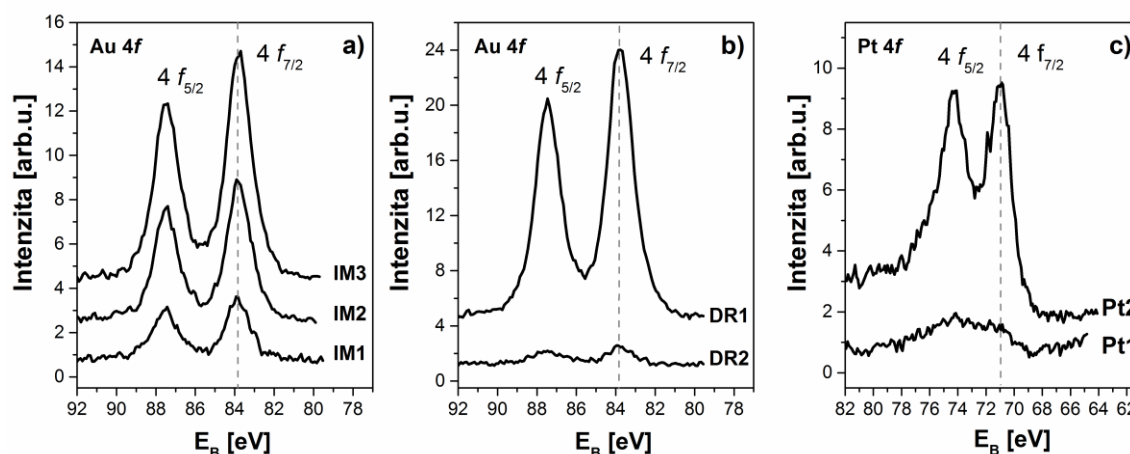
6.2.2.2 Charakterizácia systémov pomocou metód XPS a HAXPES

Systémy Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si pripravené technikami ponorenia a nanosenia roztoku boli analyzované pomocou metód fotoelektrónovej spektroskopie, XPS a HAXPES. Metódou XPS bolo stanovené množstvo kovu na povrchu substrátu, oxidačné stavy prítomných prvkov a ich zmeny pod vplyvom CO+O₂ reakcie. Porovnaním XPS a HAXPES meraní bolo možné porovnať informácie z rôznych hĺbok povrchu skúmaných systémov.

Na obrázku 6.11 sú vynesene Au 4f a Pt 4f XPS spektrá skúmaných vzoriek. Od pôvodných spektier bolo odčítané Shirleyho pozadie. V prípade imerzných vzoriek, intenzita Au dubletu stúpa s koncentráciou roztoku, do ktorej bola vzorka ponorená (Obr. 6.11, a)). Z hodnoty väzbových energií píkav Au 4f_{7/2}, ~83,8 eV, usudzujeme, že častice zlata majú kovový charakter. Nižšia väzbová energia zlata na povrchu oxidu céru je v súlade s predchádzajúcimi výsledkami zo systému

Au/CeO_x/Si (83,5 eV) a literatúry [46, 122] a je vysvetľovaná interakciou kovu s podložkou.

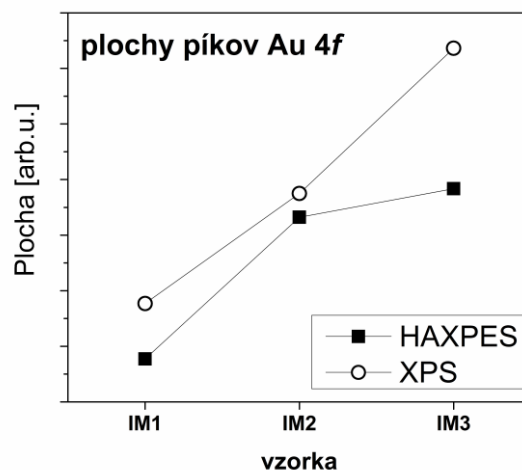
Na obrázku Obr. 6.11, b) vidíme porovnanie vzoriek DR, pripravených z roztokov s pH 7 a pH 10. Vzorka s nižším pH vykazuje mnohonásobne vyššie množstvo deponovaného zlata, v súlade s obrázkami SEM (Obr. 6.9) a zodpovedá mechanizmu depozície. Ako už bolo spomenuté v časti 6.2.2.1, výrazne odlišné množstvá deponovaného zlata pri tejto metóde (kde je časť roztoku nanosená vo forme kvapky) si vysvetľujeme silnejšou väzbou zlatých komplexov v prípade pH 7.



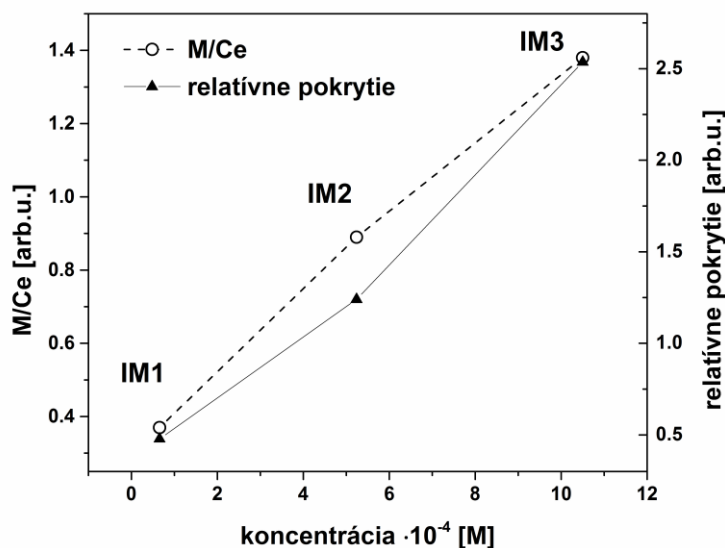
Obrázok 6.11: Au 4f a Pt 4f XPS spektrá: a) Au/CeO_x/C/Si vzorky pripravené ponorením (IM), b) Au/CeO_x/C/Si vzorky pripravené nanosením roztoku (DR), c) Pt/CeO_x/C/Si vzorky.

Na obrázku 6.11, c) vidíme porovnané Pt 4f XPS spektrá vzoriek **Pt1** a **Pt2**, pripravených z roztokov s odlišnou koncentráciou. Väzbové energie stavu 4f_{7/2} majú v oboch prípadoch hodnotu ~71 eV, čo zodpovedá kovovej platine.

Plochy píkov Au 4f XPS vzoriek IM boli porovnané s plochami Au 4f získanými metódou HAXPES. Ich hodnoty nájdeme vynesené na obrázku 6.12. Je možné sledovať, že zatiaľ čo hodnoty plôch nameraných metódou XPS rastú so zvyšujúcou sa koncentráciou roztoku temer lineárne, pri vzorke **IM3** sa v hlbších vrstvách (HAXPES) miera rastu znižuje. Tieto výsledky napovedajú, že zlato rastie primárne na povrchu oxidu céru a nie vnútri pórov substrátu CeO_x/C/Si.



Obrázok 6.12: Porovnanie plôch Au 4f píkov imerzných vzoriek Au/CeO_x/C/Si získaných prostredníctvom metód XPS a HAXPES.



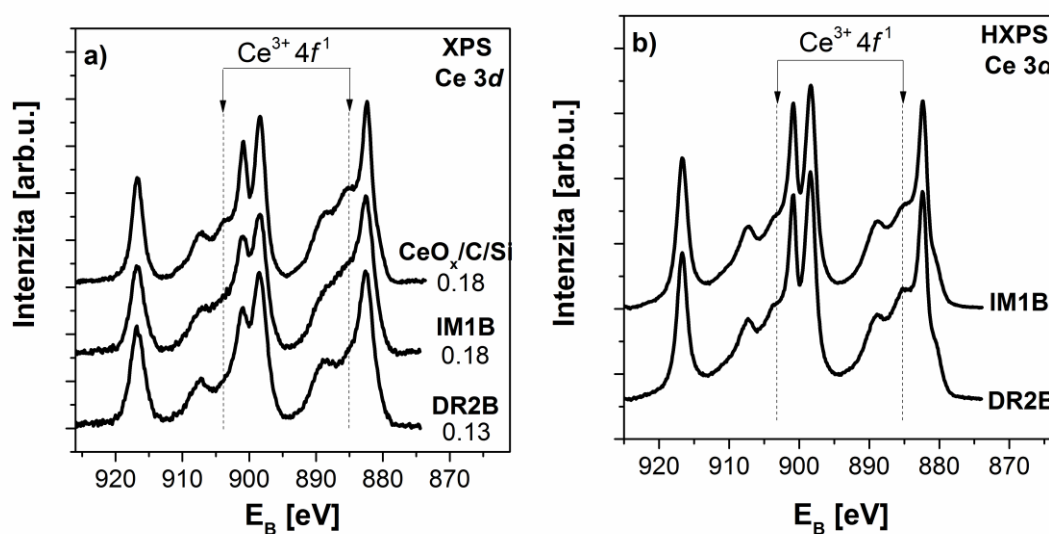
Obrázok 6.13: Závislosť množstva zlata, deponovaného na imerzných vzorkách Au/CeO_x/C/Si, na koncentrácii, získaná z meraní XPS (M/Ce) a SEM (relatívne pokrytie).

Metódou XPS bolo stanovené množstvo kovu, deponovaného z roztoku na povrch vzorky. Vyjadrujeme ho pomerom označovaným ako M/Ce, získaným z pomeru príslušných plôch píkov (Au 4f, prípadne Pt 4f ku Ce 3d) so započítaním citlivostných faktorov. Hodnoty M/Ce pre skúmané vzorky Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si sú uvedené v tabuľke 6.4. V súlade s Obr. 6.12, a), rastie so zvyšujúcou sa koncentráciou roztoku aj hodnota M/Ce. Navyše, pozorujeme zhodu v tendencii

rastu hodnôt parametra M/Ce s relatívnymi pokrytiami získanými zo SEM obrázkov. Tieto dva parametre z tabuľky 6.4 sú pre lepšie porovnanie vynesené na Obr. 6.13.

Podobný vývoj týchto parametrov v závislosti na koncentrácii podporuje závery vyvedené na základe Obr. 6.12, že zlato rastie primárne na povrchu vzoriek a nie v póroch substrátu.

Obrázok 6.14, a) porovnáva $Ce\ 3d$ XPS spektrá vzoriek **IM1B** a **DR2B** v stave bez reakcie a referenčnej $CeO_x/C/Si$ vzorky (5 nm oxidu céru, 15-20 nm uhlíka). Pozadie, naŕiavané ako kombinácia lineárneho a Shirleyho pozadia, bolo odčítané od pôvodných spektier. Spektrá boli následne normované na celkovú plochu.



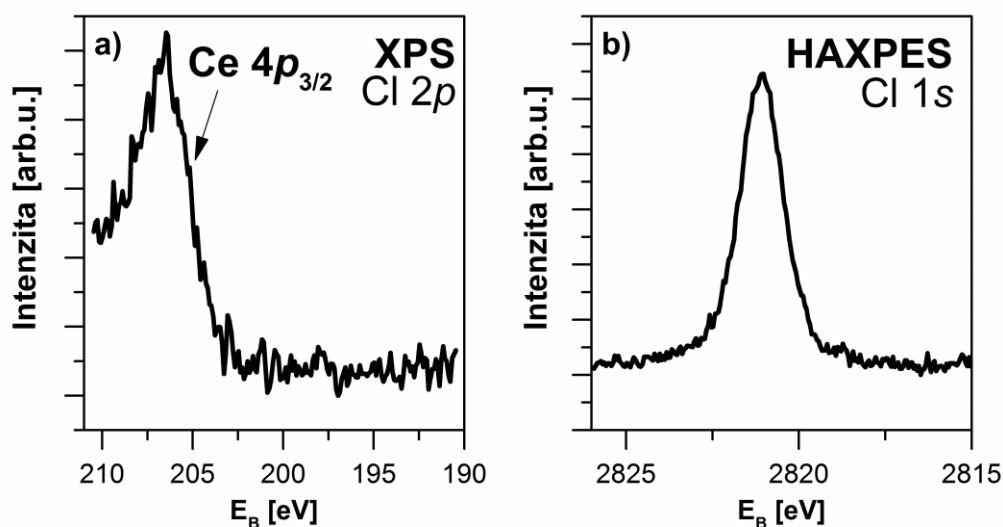
Obrázok 6.14: $Ce\ 3d$: a) XPS spektrá vzoriek **IM1B**, **DR2B** a referenčnej $CeO_x/C/Si$ vzorky a b) HAXPES spektrá vzoriek **IM1B** a **DR2B**.

Mierne redukovaný stav oxidu céru je na všetkých troch vzorkách zrejmy na základe prítomnosti stavu $Ce^{3+}\ 4f^1$ na energiách 886 a 902 eV (píky $d_{3/2}$ a $d_{5/2}$), označeného v $Ce\ 3d$ spektre čiarkovanou čiarou. Pomer oxidačných stavov Ce^{3+}/Ce^{4+} jednotlivých vzoriek je uvedený v grafe pod názvom vzorky. Môžeme si všimnúť výraznejšiu redukciu oproti vzorkám $Au/CeO_x/Si$ z predchádzajúcej podkapitoly. Túto si vysvetľujeme prítomnosťou uhlíkovej vrstvy pod vrstvou oxidu céru. Podľa literatúry [46] má vrstva uhlíka výrazný vplyv na oxidačný stav naprašovaného oxidu céru, spôsobujúc jeho redukciu.

Hodnoty pomerov Ce^{3+}/Ce^{4+} na vzorkách s prítomnosťou zlata sú rovnaké (**IM1B**) alebo nižšie (**DR2B**) ako v prípade čistého oxidu céru. Porovnaním spektier vzoriek **IM1B** a $CeO_x/C/Si$ na Obr. 6.14, a) je zrejma zmena tvaru stavu $Ce^{3+}\ 4f^1$

v prípade **IM1B**. Príčinou tejto zmeny môže byť pôsobenie roztoku na oxid céru pri depozícii zlata.

Redukciu oxidu céru pozorujeme taktiež na HAXPES spektrách (Obr. 6.14, b)) vzoriek **IM1B** a **DR2B**. Táto skutočnosť naznačuje, že oxid céru je v mierne redukovanom stave v celom svojom objeme. Mierne výraznejšia redukcia v prípade HAXPES spektier (viditeľná z tvaru spektier) je pravdepodobne dôsledkom väčšej informačnej hĺbky tejto metódy. Na rozhraní $\text{CeO}_x\text{-C}$ dochádza zjavne k výraznejšej redukcii oxidu céru.

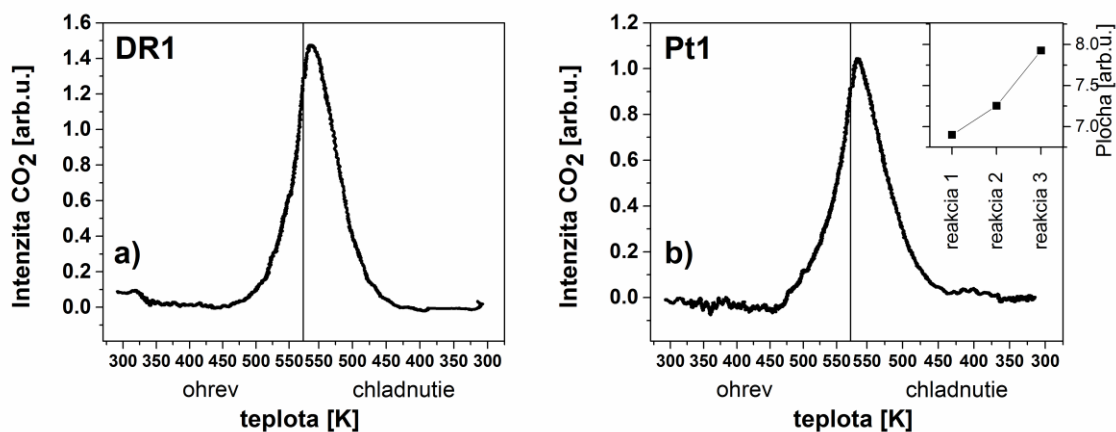


Obrázok 6.15: a) XPS Cl $2p$ spektrum a b) HAXPES Cl $1s$ spektrum vzorky **IM1B**.

Pomocou metód XPS a HAXPES bola skontrolovaná prítomnosť zvyškov chlóru na povrchu skúmaných $\text{Au/CeO}_x\text{/C/Si}$ vzoriek po procese depozície roztoku. Na obrázku 6.15 je zobrazené porovnanie XPS a HAXPES spektier chlóru na vzorke **IM1B** (pred reakciou). Zatiaľ čo na XPS spektrách neboli zaznamenané žiadne stopy chlóru (väzbová energia Cl $2p$ ~ 200 eV, Obr. 6.15, a)), jeho prítomnosť sa potvrdila na spektrách HAXPES (Cl $1s$ pík viditeľný na energii ~ 2821 eV, Obr. 6.15, b)). Na ostatných vzorkách boli tieto výsledky analogické. Chlór sa v XPS spektrách neobjavil ani po reakcii. Vyplýva teda, že zvyšky chlóru sa nachádzajú iba v hlbších vrstvách substrátu, pravdepodobne v dôsledku porézności vrstvy, a nie na jeho povrchu. Predpokladáme, že chlór nebude výraznejšie ovplyvňovať reaktivitu pripravených systémov, pretože sa nevyskytuje priamo na povrchu vzoriek.

6.2.2.3 CO oxidácia

V priebehu reakcie bola vzorka ohrievaná v prúdoch plynov do teploty 570 K. Po dosiahnutí maximálnej teploty nasledovalo chladnutie. Detaily reakcie sú uvedené v podkapitole 4.3.2. Produkty reakcie boli sledované pomocou hmotnostného spektrometra. Na obrázku 6.16 vidíme vývoj intenzity signálu CO_2 (molekulová hmotnosť 44) počas reakcie na vzorkách **DR1** (Obr. 6.16, a)) a **Pt1** (Obr. 6.16, b)).

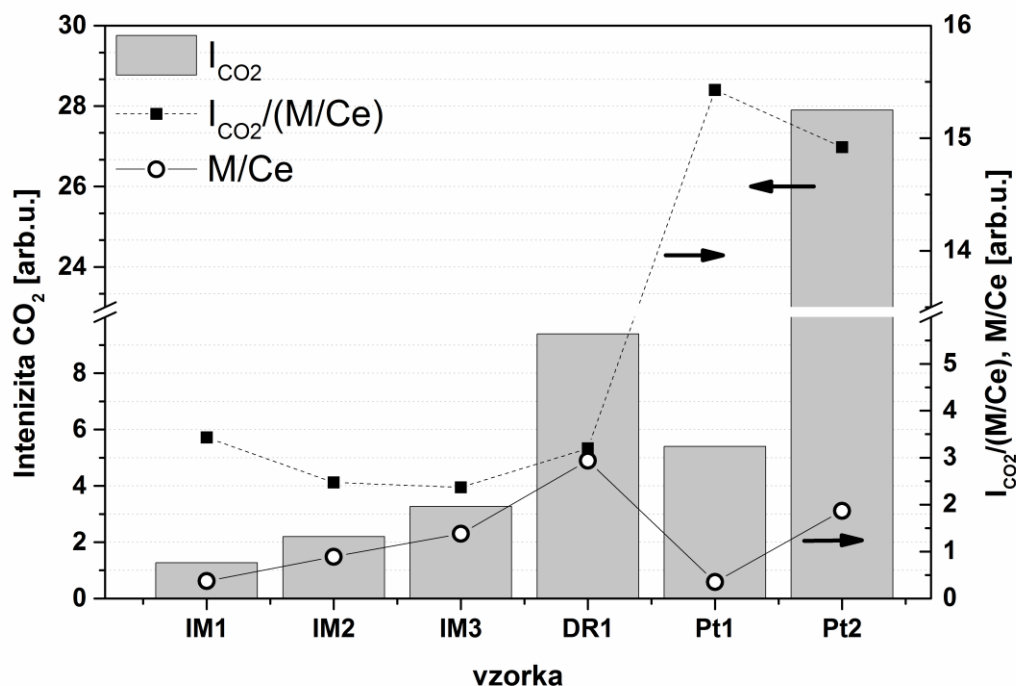


Obrázok 6.16: Intenzita signálu CO_2 počas ohrevu do 570 K a následného chladnutia pri CO oxidácii na vzorkách: a) **DR1**, b) **Pt1** (vo vloženom grafe sú vynesené plochy píkov CO_2 z troch po sebe nasledujúcich $\text{CO} + \text{O}_2$ reakcií). Zvislá čiara označuje maximálnu teplotu ohrevu.

Podobne ako na zobrazených grafoch, taktiež v prípade väčšiny skúmaných vzoriek, bol pri ~470 K zaznamenaný nárast signálu. S postupným ohrevom intenzita signálu stúpala a maximum dosiahla zväčša až pri chladnutí vzorky (pri ~560 K). Tento posun je pravdepodobne spôsobený oneskorením merania zloženia plynu vo vákuovej komore, ktoré je dané dĺžkou trubičky a rýchlosťou prúdenia plynov v trubičke. Taktiež rozdiel teplôt medzi vzorkou a termočlánkom by mohol prispieť k oneskoreniu signálu. S ďalším chladnutím vzorky dochádzalo k poklesu signálu oxidu uhličitého. Vo vloženom grafe na Obr. 6.16, b) sú vynesené plochy píkov CO_2 z troch po sebe nasledujúcich reakcií. Plochy boli získané po odčítaní lineárneho pozadia. Vidíme, že produkcia CO_2 počas následných reakcií mierne narastá.

V grafe na obrázku 6.17 sú pre $\text{Au/CeO}_x/\text{C/Si}$ a $\text{Pt/CeO}_x/\text{C/Si}$ vzorky vynesené produktivity CO_2 . Sú to hodnoty po odčítaní signálu zo vzorky bez prítomnosti kovu - $\text{CeO}_x/\text{C/Si}$. Týmto postupom sme vylúčili vplyv substrátu, ako aj samotného

reaktoru. V grafe 6.17 sú zároveň vynesené príslušné hodnoty množstiev kovu, M/Ce, získané z XPS (viď tabuľka 6.4, v grafe ako plné štvorce). Efektivitu jednotlivých vzoriek demonštrujú intenzity CO_2 normalizované na množstvo kovu (M/Ce). Tieto hodnoty, označené ako $I_{\text{CO}_2}/(\text{M/Ce})$, sú zobrazené na Obr. 6.17 ako biele krúžky. U vzorky **DR2** bola nameraná produktivita menšia ako v prípade čistého oxidu céru, v grafe preto nie je uvedená.



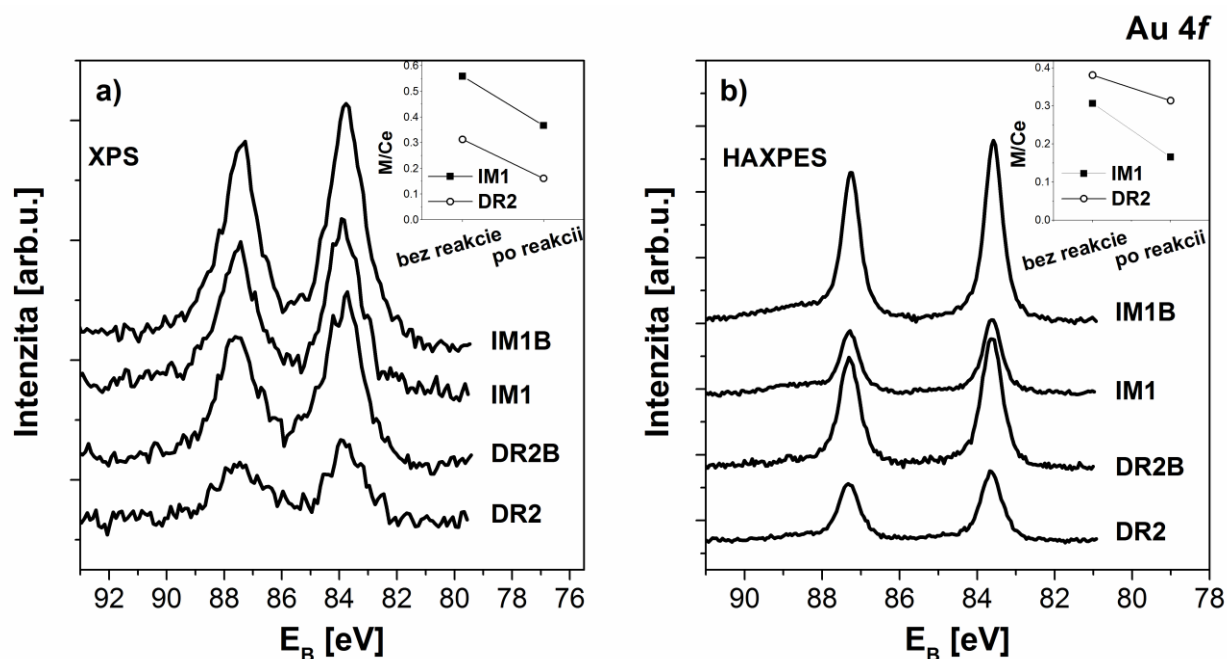
Obrázok 6.17: Hodnoty maximálnych intenzít signálov CO_2 , vyprodukovaných počas reakcie $\text{CO} + \text{O}_2$ na vzorkách $\text{Au/CeO}_x/\text{C/Si}$ a $\text{Pt/CeO}_x/\text{C/Si}$ (I_{CO_2} , šedý graf), pomery týchto intenzít k množstvu kovu na povrchu vzorky ($I_{\text{CO}_2}/(\text{M/Ce})$, prázdne krúžky) a príslušné hodnoty M/Ce (plné štvorce).

Vidíme, že vývoj intenzít CO_2 zodpovedá u väčšiny vzoriek množstvu deponovaného kovu. Vzorky s menším množstvom kovu, pripravené z roztokov s pH 10, vykazujú nižšie hodnoty intenzít CO_2 ako vzorka **DR1**. **DR1**, pripravená z roztoku s nižším pH, obsahuje voči týmto vzorkám niekoľkonásobne viac zlata.

U vzoriek $\text{Pt/CeO}_x/\text{C/Si}$ je produkcia CO_2 taktiež závislá na množstve platiny, efektivita je však v ich prípade vyššia ako u imerzných systémov so zlatom.

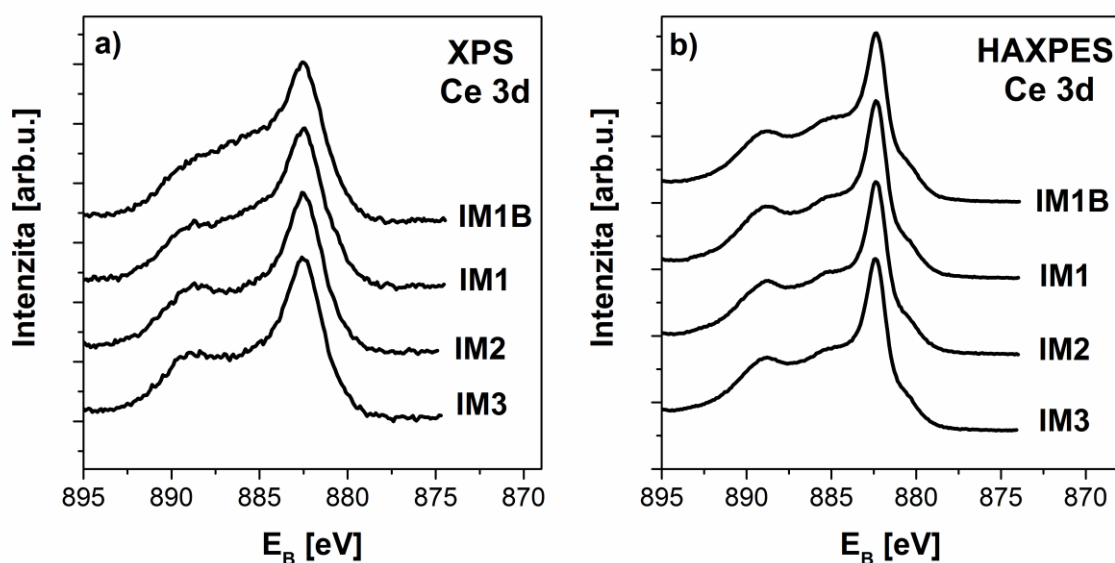
Vplyvy $\text{CO} + \text{O}_2$ reakcií na chemický stav skúmaných systémov bol sledovaný pomocou metód XPS a HAXPES. Najprv sa zameriame na zlaté nanočastice. Na obrázku 6.18 sú zobrazené Au 4f XPS a HAXPES spektrá vybraných vzoriek pred

a po reakcii. Ako vidíme, nedochádza k výrazným zmenám väzbových energií pík, zlato teda zostáva v kovovej forme. V oboch prípadoch (vzorka **IM1** a **DR2**) pozorujeme po reakcii očividný pokles intenzity. Vo vložených grafoch na Obr. 6.18



Obrázok 6.18: Au 4f a) XPS a b) HAXPES spektrá vzoriek IM a DR (Au/CeO_x/C/Si), bez reakcie (ozn. B) a po CO oxidácii.

sú k príslušným vzorkám vynesené pomery plôch pík Au 4f k Ce 3d (hodnoty M/Ce). Vidíme teda, že sa nejedná iba o celkovo nižšie hodnoty intenzít všetkých pík vzhľadom k vzorkám bez reakcií, ale zrejme dochádza na povrchu k morfológickým zmenám. Zníženie intenzít zlata je evidentné taktiež z HAXPES spektier.



Obrázok 6.19: Ce 3d a) XPS a b) HAXPES spektrá imerzných vzoriek Au/CeO_x/C/Si, pripravených z roztokov s rozdielnou koncentráciou.

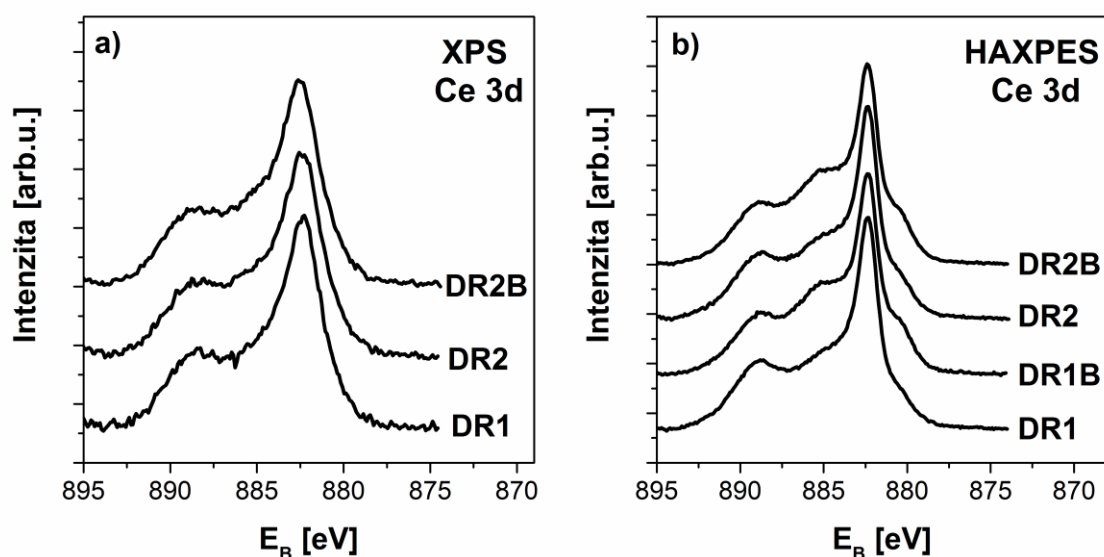
Na obrázkoch 6.19 a 6.20 sú porovnané Ce 3d XPS a HAXPES spektrá vzoriek IM a DR pred a po oxidácii oxidu uhoľnatého. Pre lepšie porovnanie spektier sú zobrazené len časti Ce 3d spektier na nižších väzbových energiách. V tejto oblasti spektra totiž dochádza k najväčším viditeľným zmenám. Z poklesu Ce³⁺ 4f¹ stavu na energii 886 eV u vzorky **IM1** (Obr. 6.19 a)) je zrejmé, že počas reakcie dochádza k oxidácii. V prípade vzoriek s väčším množstvom zlata (**IM2**, **IM3**) je pozorovaná ešte výraznejšia oxidácia. U vzorky **DR2** je oxidácia len veľmi slabá (Obr. 6.20, a)).

Tabuľka 6.5: Hodnoty pomerov Ce³⁺/Ce⁴⁺ získaných z Ce 3d XPS spektier Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si vzoriek.

Vzorky Au/CeO _x /C/Si	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	Vzorky Pt/CeO _x /C/Si	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺
IM1	0,16	Pt1	0,13
IM1B	0,18	Pt1B	0,13
IM2	0,12	Pt2	0,13
IM3	0,12	Pt2B	0,19
DR1	0,12		
DR2	0,13		
DR2B	0,13		

Pre lepšie porovnanie boli vypočítané hodnoty pomerov $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ stavov oxidu céru. Tieto sú uvedené v tabuľke 6.5. Ako vidíme aj z týchto hodnôt, u všetkých skúmaných vzoriek dochádza po reakcii k oxidácii oxidu céru. Vplyv množstva deponovaného zlata na oxidačný stav CeO_x pred alebo po reakcii nie je z daných výsledkov zrejмый. U vzorky s prítomnosťou platiny sme v prípade väčšieho množstva kovu (**Pt2**) zistili výraznejšiu redukciu oxidu céru, avšak porovnaním výsledkov aj z iných Pt/ CeO_x /C/Si vzoriek (neuvedené v tejto práci) nebola táto závislosť potvrdená.

Na rozdiel od XPS, HAXPES Ce 3d spektrá týchto vzoriek nevykazujú skoro žiadnu (Obr. 6.19, b)) alebo len slabú (Obr. 6.20, b)) mieru oxidácie oxidu céru. Tento fakt naznačuje, že vzorky sú oxidované prostredníctvom reaktantov primárne v najvrchnejšej oblasti povrchu a hlbšie vrstvy už nie sú reakciou príliš ovplyvnené.



Obrázok 6.20: Ce 3d a) XPS a b) HAXPES spektrá vzoriek Au/ CeO_x /C/Si, pripravených z roztokov s rozdielnym pH metódou DR.

6.2.3 Zhrnutie

V podkapitole 6.2 sme sa venovali príprave, charakterizácii a testovaniu katalytických systémov Au/ CeO_x /C/Si a Pt/ CeO_x /C/Si. Oxidy céru boli na rozdiel od vrstiev skúmaných v podkapitole 6.1 deponované na vrstvu naprašovaného uhlíka. Týmto spôsobom sme chceli zabezpečiť vyššiu porozitu a teda plochu povrchu oxidu céru ako podložky pod nanočastice. Zlato bolo, rovnako ako v časti 6.1, deponované

z vodného roztoku prekursoru. Navyše, v tomto prípade boli pripravené tiež vzorky s prítomnosťou platiny. Systémy boli charakterizované pomocou metód SEM, XPS a HAXPES. Katalytická aktivita bola sledovaná prostredníctvom reakcie $\text{CO} + \text{O}_2$ za atmosférického tlaku.

V rámci experimentov bol študovaný charakter deponovaných zlatých nanočastíc v závislosti na koncentrácii roztoku, ako aj na spôsobe depozície. Boli vyskúšané dva typy depozície roztoku na vzorku – ponorenie substrátu a nanosenie časti roztoku vo forme kvapky. Merané vzorky boli pripravené z roztokov s pH 10 a pH 7.

V súlade s výsledkami zo systémov $\text{Au/CeO}_x/\text{Si}$ bola zistená výraznejšia depozícia zlata z roztoku s nižším pH. Taktiež veľkosť častíc bola v tomto prípade nižšia v porovnaní so vzorkami z roztoku s pH 10.

Čo sa týka spôsobu depozície, ponorením vzorky do roztoku sú zlaté nanočastice deponované výrazne homogénnejšie ako v prípade nanosenia kvapky. Pri druhom spomínanom spôsobe vytvárajú častice na povrchu rôznorodé útvary, súvisiace pravdepodobne s procesom schnutia roztoku.

Koncentrácia roztoku má vplyv na množstvo deponovaného zlata na povrchu vzorky. Bolo zistené, že množstvo zlata (získané z XPS) rastie približne lineárne s rastúcou koncentráciou roztoku.

Počas $\text{CO} + \text{O}_2$ reakcie na skúmaných vzorkách sme zaznamenali produkciu CO_2 . Hodnoty intenzít CO_2 signálov sú v prípade zlatých aj platinových vzoriek závislé na množstve deponovaného kovu. Produkcia CO_2 je v prípade platinových vzoriek síce vyššia, jej efektívnosť (v závislosti na množstve kovu) je so zlatými vrstvami porovnateľná. Podľa výsledkov v predkladanej práci je zrejmé, že skúmané katalytické vrstvy s prítomnosťou zlatých nanočastíc predstavujú konkurenciu bežne používaným platinovým systémom.

7. Inverzný systém CeO_x/Pt(111)

Kapitola 7 je venovaná inverznému modelovému katalytickému systému CeO_x/Pt(111). V tejto časti práce sme sa zaoberali prípravou systémov s rôznou hrúbkou oxidu céru a taktiež boli porovnávané vrstvy s odlišným oxidačným stavom. Systémy boli charakterizované pomocou metódy XPS a SRPES. Metódou termodesorpčnej spektroskopie boli na inverzných systémoch vykonané adsorpčné a desorpčné experimenty s CO a CH₃OH.

V podkapitole 7.1 sú prezentované výsledky adsorpcie a desorpcie oxidu uhoľnatého na povrch CeO_x/Pt(111). Dôvodom týchto experimentov bolo overenie adsorpčných schopností konkrétneho systému v závislosti na množstve oxidu céru. Získané výsledky sú taktiež základom ďalších experimentov týkajúcich sa adsorpcie a rozkladu metanolu, CO je totiž jedným z jeho medziproduktov. Podkapitola 7.2 zahŕňa experimenty zamerané na adsorpciu a rozklad metanolu. Uvádzané výsledky boli získané metódami fotoelektrónovej spektroskopie. V podkapitole 7.3 je adsorpcia a dekompozícia metanolu na podobných inverzných systémoch sledovaná prostredníctvom termodesorpčnej spektroskopie. Výsledky podkapitol 7.2 a 7.3 sú vzájomne porovnané v podkapitole 7.4.

7.1 Adsorpcia a desorpcia CO na inverznom systéme CeO_x/Pt(111)

7.1.1 Príprava vzoriek

Pri všetkých experimentoch v tejto kapitole bol ako substrát použitý monokryštál Pt(111) od firmy MaTeck GmbH (čistota 99,999%) vo forme disku s priemerom 10 mm a hrúbkou 2 mm.

Čistiaca procedúra Pt(111) monokryštálu v UHV atmosfére pozostávala z cyklov odprašovania argónovými iónmi (pri 870 K), ohrevu v O₂ atmosfére (420 K, $p_{O_2} \sim 2,7 \cdot 10^{-4}$ Pa, $t = 30$ min) a rýchleho ohrevu („flash“) na 970 K. Čistota povrchu bola kontrolovaná pomocou metódy XPS.

Na vyčistený povrch Pt(111) bol pri izbovej teplote z kelímka vyparovačla deponovaný cér (depozičná rýchlosť $\sim 0,24$ Å/min). Depozícia prebiehala v kyslíkovej atmosfére ($p_{O_2} \sim 8 \cdot 10^{-5}$ Pa), ale aj bez prítomnosti kyslíka ($p \sim 2,7 \cdot 10^{-7}$

Pa). V rámci experimentov boli pripravené vrstvy s tromi hrúbkami oxidu céru (1,3 Å, 2,6 Å a 4,2 Å). Tieto hrúbky boli určené z XPS meraní z poklesu intenzít plôch dubletu Pt 4f po depozícii Ce a z neelastickej strednej voľnej dráhy (IMFP) elektrónov v Ce₂O₃ (hodnoty získané z programu QUASES-IMFP-TPP2M, vyvinutý S. Tougaardom) podľa vzťahu (11). Vrstva oxidu céru na vzorkách **A** a **B** však nie je spojitá (~0,4 a ~0,8 ML (monovrstva - monolayer)), u vzorky **C** už o spojitú vrstvu ísť môže (~1,4 ML, presnú morfológiu vrstiev nepoznáme). Pripravené vzorky sú uvedené v tabuľke 7.1, budú ďalej označované ako **A**, **B** a **C**. Pre porovnanie vplyvu oxidačného stavu oxidu céru pri adsorpčných a desorpčných experimentoch s CO bola vzorka **C** pripravená v dvoch formách – v tzv. oxidovanej (ozn. **C_{ox}**) a tzv. redukovanej (ozn. **C_r**). Oxidovaná forma bola dosiahnutá ohrevom v O₂ ($t \sim 30$ min, $p_{O_2} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ Pa, $T = 630$ K). Redukovaný stav oxidu céru vznikol ohrevom vzorky na teplote 630 K bez prítomnosti kyslíka následne po naparení.

Tabuľka 7.1: Zoznam pripravených CeO_x/Pt(111) vzoriek s rôznymi hrúbkami deponovaného oxidu céru.

Označenie vzorky	Hrúbka CeO _x vrstvy [Å]	Depozícia v:
A	1,3	O ₂
B	2,6	O ₂
C	4,2	UHV (bez prítomnosti O ₂)

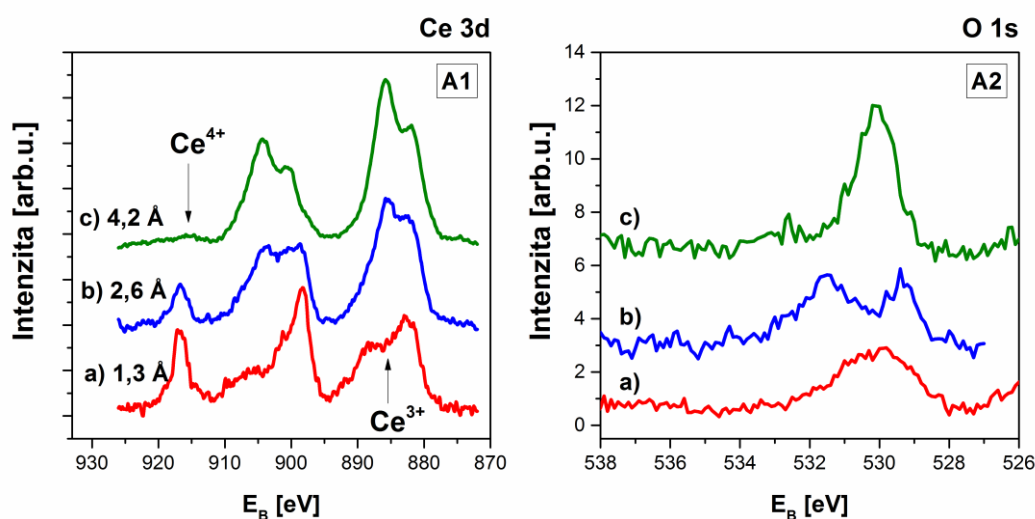
7.1.2 Výsledky a diskusia

7.1.2.1 Charakteristika systému

Na obrázku 7.1 (A1) sú vynesené Ce 3d XPS spektrá vzoriek CeO_x/Pt(111) v stave po depozícii céru. Spektrá sú zobrazené po odčítaní pozadia (kombinácia lineárneho a Shirleyho) a normalizácii na konštantnú plochu. Ich porovnaním je zrejmé, že vzorka **A** s najmenším množstvom deponovaného céru sa javí ako najviac oxidovaná, vykazuje najvyšší podiel oxidačného stavu Ce⁴⁺ (viditeľné na stave Ce⁴⁺ 4f⁰ s väzbovou energiou 916,7 eV). U vzorky **B** s dvojnásobnou hrúbkou oxidu céru vykazuje Ce 3d spektrum výraznú redukciu (viď stav Ce³⁺ 4f¹ na energii ~886 eV). Je

zrejme, že tlak kyslíku v aparátúre počas depozície nie je dostatočný k úplnej oxidácii vrstiev **A** a **B** pri izbovej teplote. U vzorky **C**, deponovanej v UHV, stav $\text{Ce}^{4+} f^0$ nie je takmer prítomný. Tvar spektra je v tomto prípade podobný ako v prípade vrstvy Ce_2O_3 [105, 106] pripravenej depozíciou céru na vrstvu $\text{CeO}_2(111)$.

Na XPS spektrách O 1s vzoriek **A**, **B** a **C** (obrázok 7.1, A2) bola overená prítomnosť kyslíka po depozícii céru. Spektrá zobrazené v grafe sú po odčítaní lineárneho pozadia a normované na konštantnú plochu. V prípadoch vzoriek **A** a **B** zodpovedá pík na väzbovej energii $\sim 529,4$ eV mriežkovému kyslíku v CeO_2 [130, 131]. O 1s spektrum vzorky **A** obsahuje ešte ďalšie zložky na vyšších väzbových energiách. Tieto zložky môžu prislúchať kyslíku vo väzbe s Ce^{3+} [132], prípadne kyslíku nachádzajúcemu sa na miestach s nižšou koordináciou ako napríklad defekty alebo rozhranie vrstvy oxidu a podložky. Taktiež do tohto stavu môžu prispievať väzby $-\text{OH}$ [95, 133] adsorbované na povrch ako nečistoty zo zvyškovej atmosféry.



Obrázok 7.1: Ce 3d (A1) a O 1s (A2) XPS spektrá vzoriek $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ po depozícii céru: a) 1,3 Å, b) 2,6 Å, c) 4,2 Å. (Ce 3d spektrá sú normované na konštantnú plochu a všetky spektrá sú voči sebe kvôli prehľadnosti posunuté).

U vzorky **B** je okrem hlavného mriežkového píku kyslíka prítomný ešte jeden stav na vyššej väzbovej energii ($\sim 531,5$ eV). V publikáciách zaoberajúcich sa oxidáciou vrstiev $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ [134] a $\text{NdO}_x/\text{Cu}(111)$ [135] bol podobný stav prisúdený chemisorbovaným O^- atómom nachádzajúcim sa na povrchu oxidových vrstiev. Z nasledujúcich experimentov s CO však vyplýva, že by mohlo ísť o CO adsorbované na platine (zo zvyškovej atmosféry pri depozícii céru). V C 1s spektre

vzorky **B** totiž po depozícii céru zaznamenávame stav s nízkou intenzitou na väzbovej energii 286,2 eV (hodnota zodpovedajúca CO).

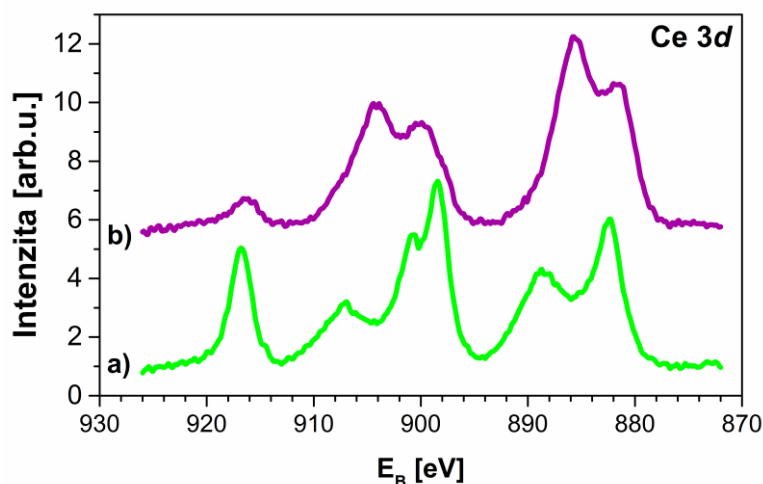
Spektrum O 1s potvrdilo prítomnosť kyslíka taktiež na povrchu vzorky **C**, dá sa preto predpokladať, že aj v tomto prípade je prítomný oxid céru. Domnievame sa, že kyslík bol na povrch vzorky deponovaný zo zvyškovej atmosféry. Jeho väzbová energia je však posunutá oproti vzorkám **A** a **B** o ~0,8 eV k vyšším hodnotám. Podobný posun k vyšším väzbovým energiám bol zaznamenaný v prípade kyslíka u Ce_2O_3 [106, 136].

Pretože povrchová energia platiny je oproti iným kovom (napr. Re, Ir) nižšia, jej hodnota je bližšia k hodnote povrchovej energie céru, dochádza u systémov Ce-Pt k silnej interakcii a difúzii už pri izbovej teplote [137]. Táto sa prejavuje napríklad zvýšením väzbovej energie hladiny Pt 4f po depozícii céru. V prípade [138] bol po depozícii 5,4 ML céru na povrch Pt(111) zaznamenaný posun až o 0,5 eV oproti čistej platine. Náznak podobného posunu, ktorý presahoval hodnotu 0,1 eV, sme zaznamenali v našich XPS spektrách len u vzorky **C**, kde je na povrchu Pt(111) najviac Ce, je ho však oveľa menej ako v publikácii [137].

Podľa publikácií [139, 140] zaoberajúcich sa interakciou Rh, Pd a Pt s podložkou CeO_2 , nemá pri ohreve systému Pt- CeO_2 do 773 K prítomnosť zliatiny vplyv na chemické vlastnosti systému.

V našom prípade teda nevieme s istotou potvrdiť tvorbu zliatiny medzi Ce a Pt na inverzných systémoch $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$. Malý posun väzbovej energie hladiny Pt 4f na vzorke **C** naznačuje, že k určitej interakcii dochádza. Na vzorkách **A** a **B**, kde je množstvo deponovaného kovu veľmi malé, nemáme túto interakciu potvrdenú, ale nemôžeme ju ani vylúčiť.

V prípade vzoriek **A** a **B** bol počiatočný stav povrchu pred adsorpciou CO zhodný so stavom po depozícii oxidu céru (viď spektrá a) a b) na obrázku 7.1, A1. Spektrá Ce 3d zo vzoriek C_{ox} a C_r sú zobrazené na obrázku 7.2. Tieto spektrá sú normalizované na celkovú plochu a po odčítaní pozadia. Ako vidíme z predložených spektier, ohrev v kyslíku spôsobí výraznú oxidáciu vrstvy (Obr. 7.2, a)). Tvar spektra sa v tomto prípade výrazne podobá tvaru CeO_2 (prevaha stavov Ce^{4+}). V prípade ohrevu v UHV (Obr. 7.2, b)), vzorka C_r , pozorujeme oproti pôvodnému spektru na Obr. 7.1, A1, c) vznik píku prislúchajúcemu stavu $\text{Ce}^{4+} 4f^0$ na energii 916,4 eV. Prítomnosť tohto stavu môže indikovať miernu oxidáciu vrstvy CeO_x .



Obrázok 7.2: Ce 3d XPS spektrá vzorky C (hrúbka CeO_x - 4,2 Å) po ohreve na 630 K: a) v O_2 ($1,1 \cdot 10^{-4}$ Pa) - C_{ox} , b) bez prítomnosti O_2 - C_r .

V O 1s spektre vzorky C_r bol totiž zaznamenaný nárast plochy hlavného píku kyslíku o ~10 % na energii 529,7 eV (posun o ~0,4 eV k nižším hodnotám oproti stavu po depozícii céru na Obr. 7.1, A2, c)), spektrá nie sú uvedené v tejto práci. K oxidácii vrstvy pri ohreve mohlo dôjsť napríklad interakciou s kyslíkom prítomným v zvyškovej atmosfére. Posun hladiny Pt 4f po ohreve na vzorke C_r o hodnotu ~0,16 eV smerom k nižším hodnotám oproti väzbovej energii na čistej platine však môže tiež značiť interakciu s vrstvou CeO_x . Pri ohreve samotnej Pt(111) k podobným posunom nedochádza.

7.1.2.2 Adsorpcia a desorpcia CO

Na vzorkách $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, ktorých príprava bola popísaná v podkapitole 7.1.1, boli pomocou metódy TDS vykonané adsorpčné a desorpčné experimenty s oxidom uhoľnatým. Ako referencia bola použitá čistá vzorka platiny Pt(111). Počas adsorpčných experimentov bol povrch vzorky exponovaný v prúde molekúl CO pri izbovej teplote. Množstvo adsorbovaného plynu bolo vo všetkých prípadoch 5 L ($p_{\text{CO}} = 4 \cdot 10^{-7}$ Pa, 500 s). Nasledoval ohrev vzorky do 790 K (čistá Pt(111)) a do 630 K (vzorky $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$). V priebehu ohrevu bolo zaznamenávané termodesorpčné spektrum. Fotoelektrónové spektrá boli merané pred a po adsorpcii a po desorpcii. Na všetkých vzorkách okrem vzorky A boli vykonané dva cykly adsorpcie

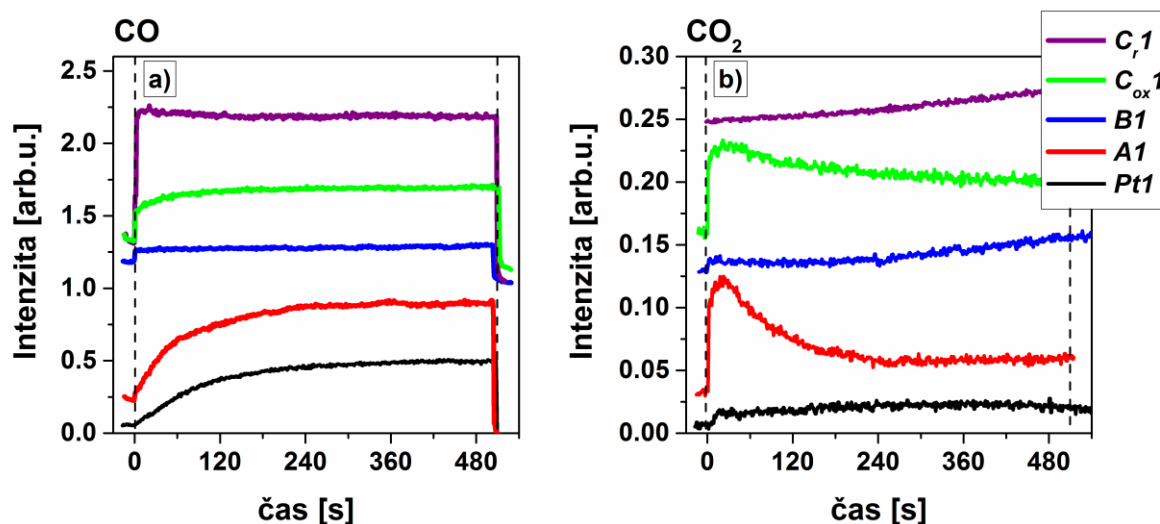
a desorpcie CO. Na vzorke **A** prebehli tri takéto cykly. Zoznam vzoriek a označenie jednotlivých cyklov sú uvedené v tabuľke 7.2.

Tabuľka 7.2: Prehľad a označenie vzoriek, na ktorých boli vykonané adsorpčné a desorpčné experimenty s CO. V poslednom stĺpci sú uvedené označenia jednotlivých cyklov na vzorkách **Pt**, **A**, **B**, **C_{ox}** a **C_r**.

Vzorka	Hrúbka CeO _x vrstvy [Å]	Počet cyklov	Označenie cyklov
Pt(111)	0	2	Pt1, Pt2
A	1,3	3	A1, A2, A3
B	2,6	2	B1, B2
C_r	4,2	2	Cr1, Cr2
C_{ox}	4,2	2	Cox1, Cox2

Na obrázku 7.3, a) je zobrazený časový vývoj signálu CO (molekulová hmotnosť 28) počas prvého adsorpčného cyklu na vzorkách **A**, **B**, **C_{ox}**, **C_r** a čistej **Pt** (spektrá v grafe sú voči sebe posunuté v smere osi y). Ako môžeme sledovať z nárastu intenzity adsorpčnej krivky v prvých minútach, k viditeľnej adsorpcii dochádza v prípade vzorky Pt(111) a vzorky **A**, na ktorej sa nachádza najmenšie množstvo oxidu céru. Toto zodpovedá faktu známemu z literatúry, že CO na povrchu CeO_x neadsorbuje [141, 142]. Po približne 4 minútach adsorpcie dochádza u vzoriek **Pt** a **A** k saturácii povrchu vzoriek molekulami CO.

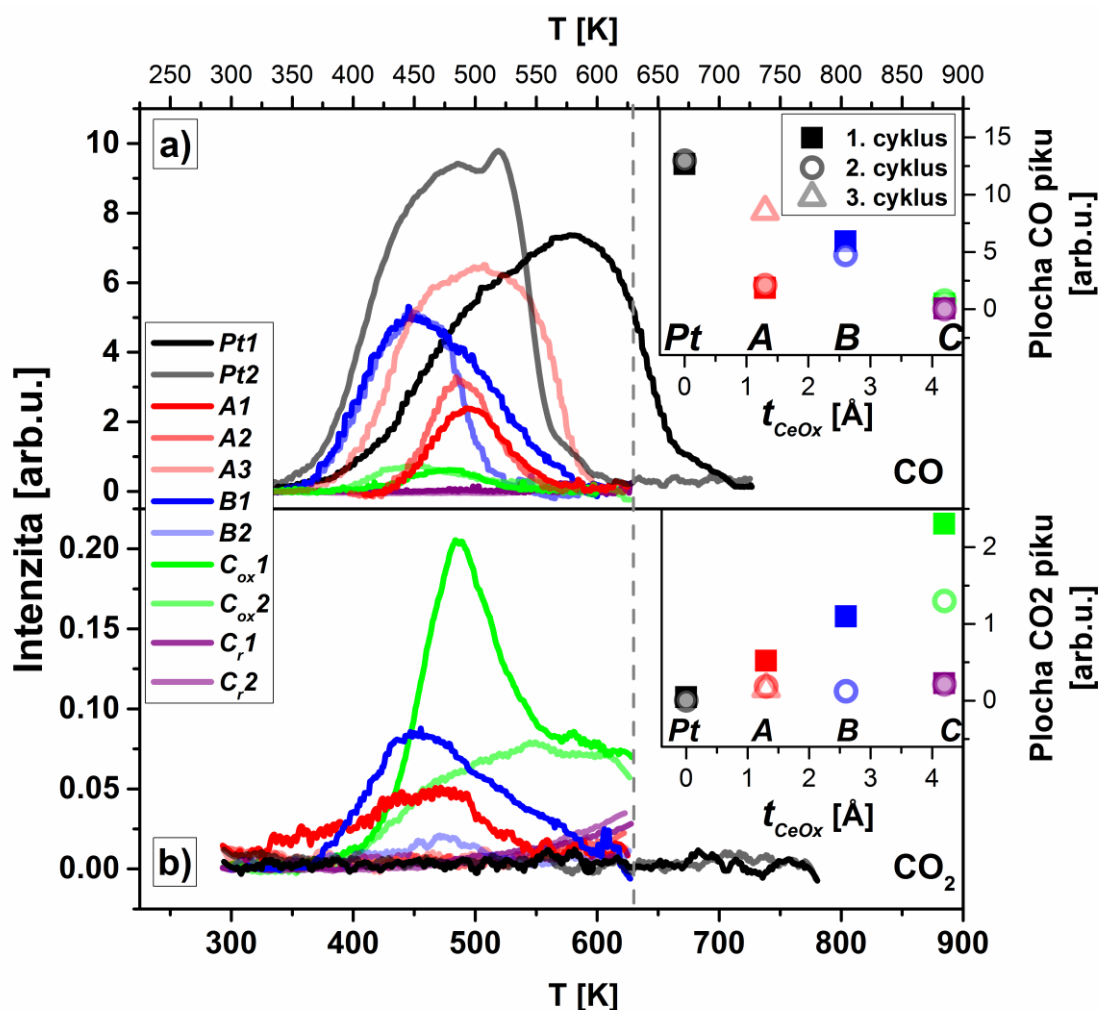
Počas adsorpcie CO bola na niektorých vzorkách zaznamenaná aj produkcia CO₂. Hmotnostné spektrá signálov CO₂ (molekulová hmotnosť 44) počas prvej adsorpcie CO sú vynesené v grafe na Obr. 7.3, b). Vidíme, že jediné vzorky, na ktorých vzniká v priebehu adsorpcie CO₂ sú **A** a **C_{ox}**. Z tvaru signálu pozorujeme, že zatiaľ čo na vzorke **C_{ox}** prebieha produkcia oxidu uhličitého počas celej doby adsorpcie, v prípade vzorky **A** asi len v prvých štyroch minútach.



Obrázok 7.3: Priebeh intenzít signálov molekulových hmotností: 28 (CO) (a)) a 44 (CO₂) (b)) počas prvej adsorpcie 5 L CO na vzorkách Pt(111) a CeO_x/Pt(111) (vysvetlenie označenia vzoriek v tabuľke 7.2). Čiarkované čiary vymedzujú dobu, po ktorú bola vzorka vystavená prúdu plynu. Spektrá sú voči sebe kvôli prehľadnosti posunuté.

Následným ohrevom preadsorbovaných vzoriek boli získané termodesorpčné spektrá, ktoré sú vynesené na obrázku 7.4. Od spektier bolo odčítané lineárne pozadie a signály boli vyhladené filtrom Savitzky-Golay. Obr. 7.4, a) zobrazuje vývoj signálov CO (molekulová hmotnosť 28) počas všetkých cyklov vykonaných na vzorkách *A*, *B*, *C_{ox}*, *C_r* a *Pt*. Plochy jednotlivých desorpčných píkov sú vynesené v príslušnom vloženom grafe. V súlade s adsorpčnými krivkami na Obr. 7.3, a), k najintenzívnejšej desorpcii dochádza v prípade čistej platiny. So zvyšujúcim sa pokrytím vzorky vrstvou CeO_x plocha desorpčných píkov klesá.

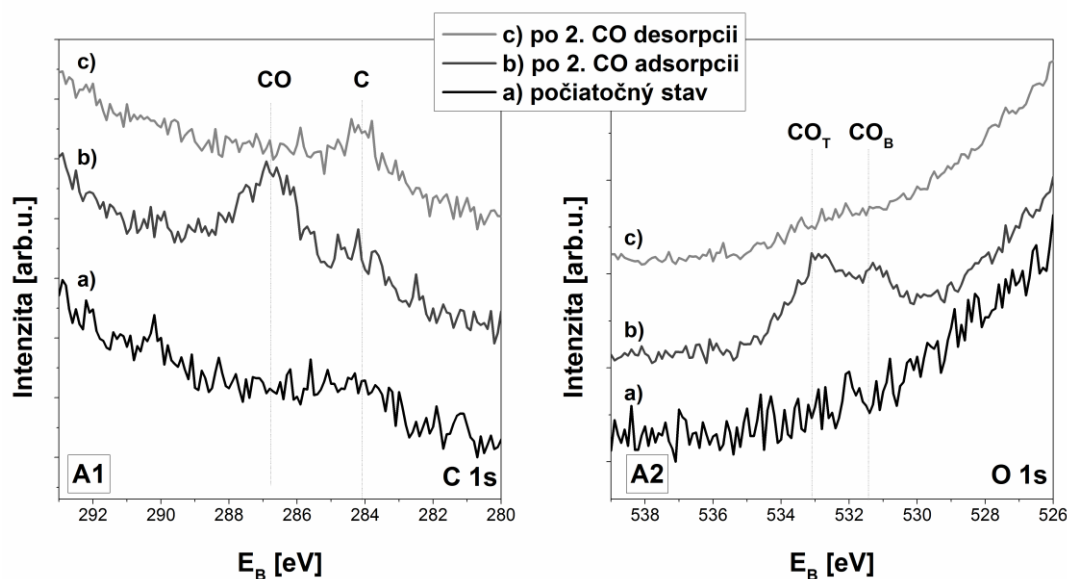
Tvar termodesorpčného píku *Pt2* s dvomi maximami na teplotách ~490 K a ~520 K zodpovedá desorpcii CO z platiny Pt(111) [143]. V priebehu prvého cyklu (*Pt1*) dochádza ešte zrejme k zmenám na povrchu, prípadne k desorpcii zvyškových nečistôt, tvar *Pt1* je preto mierne odlišný od *Pt2* a posunutý smerom k vyšším teplotám o ~50 K.



Obrázok 7.4: Termodesorpčné spektrá molekulových hmotností: 28 (CO) (a)) a 44 (CO₂) (b)) počas dvoch, prípadne troch cyklov desorpcie CO na vzorkách Pt(111) a CeO_x/Pt(111) (vysvetlenie označenia vzoriek v tabuľke 7.2). Vo vložených grafoch sú vynesené plochy zobrazených kriviek. Čiarkovaná čiara označuje koniec ohrevu vzoriek CeO_x/Pt(111).

V prípade vzorky **A** pozorujeme s opakovaním cyklov zvyšovanie intenzity desorbujúceho CO ($T_{max} \sim 490$ K). Tento efekt si vysvetľujeme morfológickými zmenami, vedúcimi k zvyšovaniu adsorpčnej schopnosti povrchu v priebehu následných cyklov, prípadne v kombinácii s čistením vzorky pri následných ohrevoch. Naopak, u vzorky **B** je intenzita v druhom cykle nižšia. Zároveň je tvar píku u **B2** užší, ubudla zložka v prvom cykle desorbujúca na vyšších teplotách (T_{max} oboch desorpčných píkuv je ~ 450 K). U vzoriek s najväčším množstvom oxidu céru na povrchu je desorpcia CO veľmi nízka (C_{ox} , $T_{max} \sim 460$ K), prípadne temer nulová (C_r).

V priebehu desorpcie CO dochádzalo v prípade niektorých vzoriek k produkcii CO_2 . Na Obr. 7.4, b) sú vynesené desorpčné krivky molekulovej hmotnosti 44 z jednotlivých vzoriek. Na čistej Pt(111) sa podľa predpokladov CO_2 netvorí [142]. Z plôch kriviek vynesných vo vloženom grafe na Obr. 7.4, b) je vidieť rastúci trend produkcie CO_2 so zvyšujúcim sa pokrytím povrchu oxidom céru. Tieto výsledky budú ďalej diskutované spolu s výsledkami z XPS. XPS spektrá skúmaných vzoriek boli merané pred a po adsorpcii a po desorpcii CO.



Obrázok 7.5: C 1s (A1) a O 1s (A2) XPS spektrá vzorky *Pt*: a) čistý povrch, b) po druhej adsorpcii 5 L CO, c) po druhej desorpcii CO.

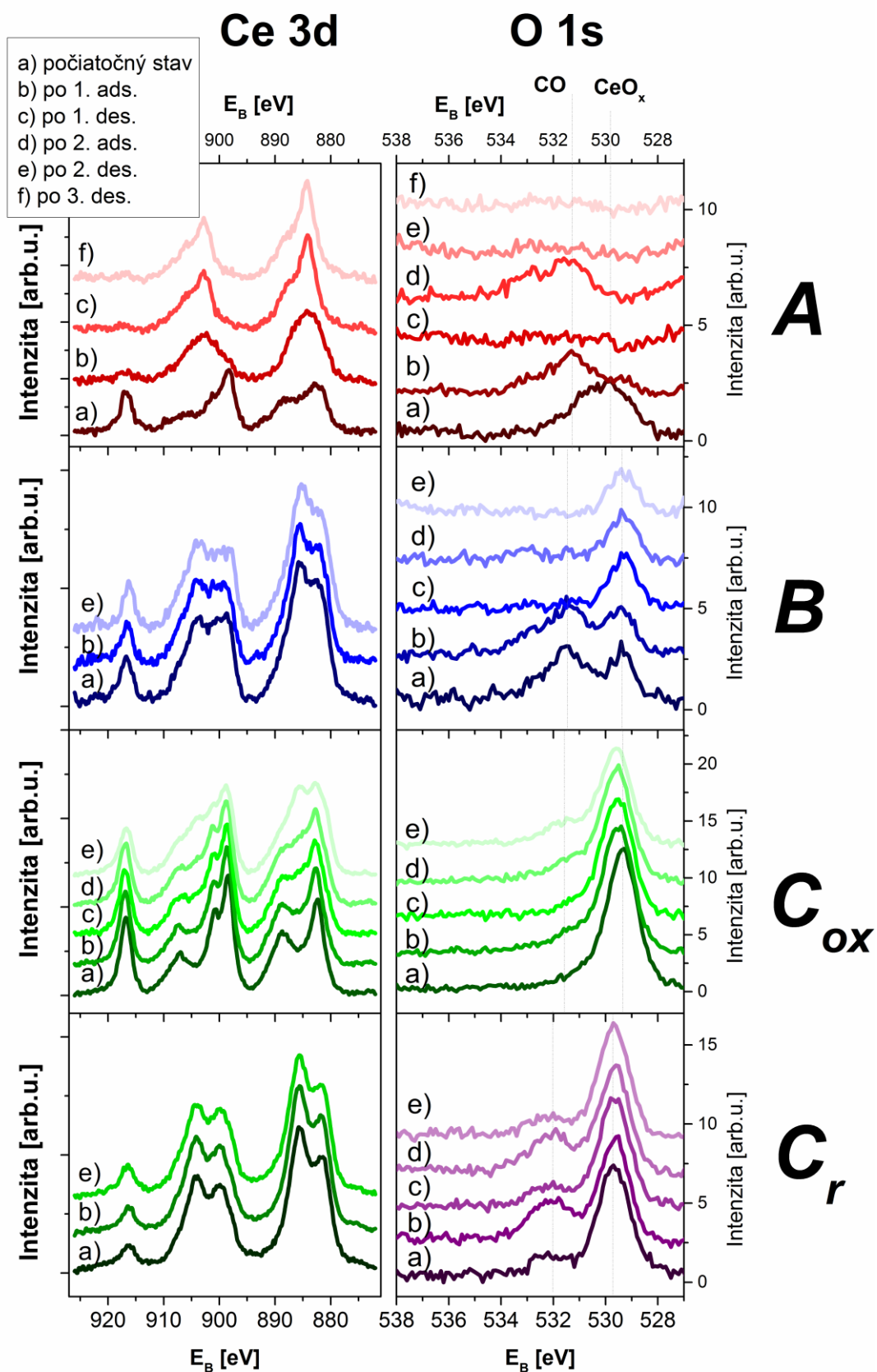
XPS spektrá C 1s a O 1s po adsorpcii CO na čistej platine (vzorka *Pt*) sú vynesené na Obr. 7.5. Spektrá na obrázku nie sú normované. Adsorpcia CO sa v C 1s spektre prejavuje píkum na väzbovej energii 286,8 eV. V O 1s spektre je po adsorpcii možné rozlíšiť dva stavy adsorbovaného CO. Pík na vyššej väzbovej energii, ~532,8 eV, zodpovedá CO adsorbovanému na pozíciách „on top“ (ozn. CO_T). Na nižších väzbových energiách (~531,2 eV) rozoznávame príspevok od CO adsorbovaného v pozíciách „bridge“ (ozn. CO_B). Tieto výsledky sú v súlade s publikovanými výsledkami adsorpcie CO na povrchu Pt(111) [144]. V prípade XPS spektra C 1s nie sme schopní stavy CO_T a CO_B rozlíšiť (ich energetický rozdiel je ~0,6 eV [144]). Po desorpcii (Obr. 7.5, c)) už nie je CO v spektrách prítomné, dochádza k čiastočnej disociácii, čomu nasvedčuje pík uhlíka na väzbovej energii 284 eV v spektre C 1s.

Ce 3d a O 1s spektrá vzoriek **A**, **B**, C_{ox} a C_r sú vynesené v grafoch na obrázku 7.6. Spektrá Ce 3d sú normované na konštantnú plochu, O 1s normované nie sú (kvôli porovnaniu intenzít) a všetky sú po odčítaní pozadia (O 1s spektrá – pozadie lineárne, Ce 3d spektrá – kombinácia lineárneho a Shirleyho pozadia). V prípade, že počas opakovaných adsorpčných cyklov nedochádzalo k výraznejším zmenám, sú zobrazené len vybrané z nich.

Adsorpcia CO sa v O 1s spektrách vzoriek **A**, **B** a C_o prejaví stavom na energii ~531,4 eV. Tento zodpovedá stavu CO_B na čistej platine. Jedine v prípade vzorky C_r sa pík zodpovedajúci CO nachádza na energii ~532 eV.

Ako vidíme zo spektier Ce 3d vzorky **A**, už po prvej adsorpcii CO dochádza k výraznej redukcii oxidu céru. V spektre O 1s zároveň pozorujeme pokles zložky kyslíka vo väzbe s cérom (~529,5 eV) ako aj stavov na vyšších väzbových energiách (~ 531 eV). Tento pokles si vysvetľujeme tvorbou CO₂ (Obr. 7.3, b)) počas prvej adsorpcie ku ktorej dochádza interakciou CO s kyslíkom z CeO_x. Po následnej desorpcii je zrejma ďalšia redukcia oxidu céru a zároveň pozorujeme temer úplné vymiznutie stavu O 1s na vzorke **A**. Počas druhého a tretieho cyklu adsorpcie a desorpcie CO na vzorke **A** nedochádza k výrazným zmenám v Ce 3d spektre.

V článku [142] bola skúmaná adsorpcia a desorpcia CO na systéme Pt/CeO_x a Pt/CeO₂. Pozorovanú produkciu CO₂ vysvetlili autori reakciou adsorbovaného CO (na Pt časticiach) s tzv. „labilným“ (nestálym) kyslíkom prítomným na povrchu oxidu céru (prípadne zachyteným vnútri mriežky CeO₂) a pochádzajúcim z depozície céru v kyslíkovej atmosfére. Počas adsorpcie a desorpcie CO u nich totiž nedochádzalo k výraznej redukcii CeO₂ vrstvy. Je možné predpokladať, že podobný kyslík sa nachádza po depozícii v O₂ aj na našich vzorkách (u vzorky **A** stavy v spektre kyslíka na vyšších väzbových energiách ako hlavný pík v CeO_x). CO zrejme adsorbuje na povrchu platiny a na rozhraní platiny a oxidu céru dochádza k jeho reakcii s kyslíkom a vzniku CO₂ počas prvého desorpčného cyklu. Je známe, že na rozdiel od práškových vzoriek, tenké vrstvy a monokryštály oxidu céru nie sú výraznejšie redukovateľné [145, 146]. V našom prípade redukcii oxidu céru v priebehu adsorpčných a desorpčných experimentov pozorujeme. U vzorky **A** už v druhom cykle zložka prislúchajúca kyslíku v oxide céru prítomná nie je (podľa XPS) a nedochádza ani k výraznejšej produkcii CO₂.



Obrázok 7.6: Ce 3d (vľavo) a O 1s (vpravo) XPS spektrá vzoriek **A**, **B**, C_{ox} a C_r počas opakovaných adsorpcií a desorpcií 5 L CO.

Ce 3d spektrá vzorky **B** nevykazujú v priebehu cyklov žiadnu zmenu. Po adsorpcii CO nedochádza k výraznej zmene ani v prípade spektra O 1s. To by zodpovedalo predpokladu o naadsorbovanom CO už pri príprave vzorky.

Po prvej desorpcii tento vedľajší pík (~531,5 eV) mizne. Keďže zároveň sledujeme desorpciu CO₂, je možné predpokladať interakciu CO s kyslíkom z oxidu céru za vzniku CO₂. V druhom cykle už adsorpcia na XPS spektrách pozorovaná nie je, nedochádza ani k významnejšej desorpcii CO₂. Kyslík na energii ~529,4 eV je v spektre O 1s prítomný aj po poslednej desorpcii, jeho plocha sa však výrazne nemení.

Na redukovanej vzorke **C_r** s najväčším množstvom CeO_x nedochádza na XPS spektrách k výrazným zmenám. V spektrách O 1s pozorujeme po adsorpcii pík prislúchajúci CO, pri ohreve do 630 K však k výraznej desorpcii CO nedochádza. Zaznamenávame len slabú desorpciu CO₂ na vyšších teplotách ako v prípade ostatných vzoriek (začiatok až pri ~550 K), čo môže súvisieť s dodatočným čistením vzorky. Nepozorujeme totiž pokles hlavného píku kyslíku po desorpcii, ani uhlík na energii ~284 eV z prípadnej disociácie CO.

U vzorky **C_{ox}** bola na rozdiel od **C_r** pozorovaná slabá desorpcia CO. Ako vidíme na Ce 3d XPS spektrách tejto vzorky, s postupnými adsorpčnými a desorpčnými cyklami dochádza k jej redukcii (zvyšovanie intenzity Ce³⁺ stavov v Ce 3d spektrách). O 1s pík na energii ~529,3 eV zodpovedá mriežkovému kyslíku v oxidovanej vrstve oxidu céru. Oproti kyslíku na redukovanej vzorke **C_r** je posunutý o ~0,3 eV k nižším hodnotám. Plocha tohto stavu po poslednej desorpcii je o ~25 % menšia oproti pôvodnej hodnote. Predpokladáme teda, že v prípade oxidovanej vzorky **C_{ox}** sa na produkcii CO₂ podieľa kyslík z vrstvy oxidu céru, ako v prípade vzorky **A**.

Tvar CO₂ píku počas prvej a druhej desorpcie je u vzorky **C_{ox}** výrazne odlišný (viď Obr. 7.4, b)). Je možné, že v prvom cykle do tvorby CO₂ prispieva slabšie viazaný kyslík, podobne ako v prípade vzorky **A** a kyslík v blízkosti rozhrania platiny a oxidu céru. Ako už bolo spomínané, u **A** a **B** dochádza k desorpcii CO₂ iba v prvom cykle. Na vzorke **A** pri ňom dochádza k vyčerpaniu kyslíka z vrstvy oxidu céru. Oxid céru na vzorke **B** je už pred adsorpciou v redukovanejšej forme (vzhľadom k vzorkám **A** a **C_{ox}**) a podobne ako u vzorky **C_r** sa kyslík z vrstvy CeO_x zrejme na reakcii výrazne nepodieľa. Na rozdiel od toho, v prípade vzorky **C_{ox}** s hrubšou oxidovanou vrstvou oxidu céru dochádza k tvorbe CO₂ aj v druhom cykle.

Po vyčerpaní kyslíku z rozhrania oxidu céru a platiny dochádza zrejme k jeho difúzii z objemu k rozhraniu, čomu nasvedčuje aj redukcia vrstvy oxidu céru.

7.1.3 Zhrnutie

Kapitola 7.1 bola venovaná adsorpčným a desorpčným experimentom s CO na povrchoch inverzných systémov $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ s rôznou hrúbkou a mierou oxidácie vrstiev oxidu céru na povrchu platiny. Na týchto inverzných vzorkách bolo pri izbovej teplote adsorbovaných 5 L CO. V prípade vzoriek s najvyššou mierou oxidácie oxidu céru (**A** a C_{ox}), bola pozorovaná produkcia CO_2 už počas adsorpcie. V rámci experimentov bolo zistené, že množstvo adsorbovaného CO rastie s poklesom množstva oxidu céru na povrchu platiny. Tento výsledok potvrdzuje už pozorovaný jav, že CO neadsorbuje na čistom povrchu CeO_x .

V prvom desorpčnom cykle sme zaznamenali produkciu CO_2 na vzorkách **A**, **B** a C_{ox} (s hrúbkou 1,3 Å, 2,6 Å a 4,2 Å CeO_x). Kyslík podieľajúci sa na tvorbe oxidu uhličitého je v tomto prípade pravdepodobne slabo viazaný kyslík deponovaný na povrch pri depozícii céru v O_2 atmosfére a kyslík z vrstvy CeO_x . V druhom cykle dochádza k tvorbe CO_2 už len na vzorke s najväčším množstvom oxidu céru C_{ox} .

V našom prípade inverzného systému s malým množstvom CeO_x na povrchu platiny sledujeme, na rozdiel od ťažko redukovateľných hrubých vrstiev CeO_2 , oxidáciu CO pomocou kyslíka z oxidu céru. K reakcii CO (adsorbovaného na voľnom povrchu platiny) s kyslíkom z oxidu céru dochádza pravdepodobne na rozhraní Pt a CeO_x . Na vzorke **A** s malým množstvom oxidu céru dochádza k úplnému vyčerpaniu kyslíka už počas prvého cyklu, zatiaľ čo u vzorky C_{ox} sa CO_2 tvorí aj v druhom cykle. Sledujeme zároveň redukciu vrstvy oxidu céru.

U vzorky C_r , pripravenej bez prítomnosti kyslíka, nebola pozorovaná výrazná CO adsorpcia, iba nízka produkcia CO_2 .

7.2 Adsorpcia a dekompozícia metanolu sledované metódami fotoelektrónovej spektroskopie (SRPES, XPS)

7.2.1 Príprava vzoriek a detaily adsorpcných experimentov

Rovnako ako v podkapitole 7.1, pri experimentoch v tejto kapitole bol použitý ten istý monokryštál Pt(111) MaTeck GmbH (čistota 99,999%). Na aparátúre optickej dráhy MSB bol možný ohrev vzorky do vyšších teplôt, čistiaca procedúra bola teda v tomto prípade účinnejšia. Pozostávala z odprašovania argónovými iónmi po dobu 30 min, niekoľkých cyklov rýchleho ohrevu na 1100 K a ohrevu v kyslíku na 870 K po dobu 2 min ($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa). Čistota povrchu bola kontrolovaná pomocou metód XPS a SRPES. Na základe ostrého difraktogramu bola pomocou metódy LEED overená čistota a kryštalická štruktúra platiny.

Cér bol naparený na povrch platiny pri izbovej teplote monokryštálu z kelímku ohrievaného elektrónovým bombardovaním (rýchlosť vyparovania $\sim 0,2-0,4$ Å/min) v rôznych hrúbkach. Vzorky boli naparené dvoma spôsobmi. V prvom prípade bol cér deponovaný v kyslíkovej atmosfére ($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa, vzorky ozn. ako oxidované), v prípade druhom v UHV (ozn. ako redukované). Hrúbka oxidu céru bola určená z poklesu plochy dubletu 4f platiny (po depozícii céru), podobne ako v predchádzajúcej podkapitole. Takto získané hodnoty hrúbok vrstiev oxidu céru sú zaťažené chybou, ktorá bola odhadnutá na 0,2-0,3 Å. Najväčšia nepresnosť pri určovaní hrúbok je v našom prípade daná tým, že použitý vzťah (11) platí pre tenké spojitú vrstvy, čo u väčšiny našich vzoriek neplatí. Po depozícii céru na povrch platiny boli vzorky ohriate na 700 K v kyslíku ($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa, oxidované vzorky) a v UHV (redukované vzorky).

Ako referencia bola pripravená hrubšia vrstva CeO_2 ($t_{CeO_2} \sim 25$ Å). Metódou LEED bola overená orientácia vrstvy do roviny (111).

Všetky vzorky použité pri experimentoch v tejto kapitole sú uvedené v tabuľke 7.3. Hrúbka vrstvy oxidu céru u vzorky **Ce-red-1** je oproti ostatným vzorkám veľmi malá (zníženie intenzity píku Pt 4f po depozícii temer zanedbateľné). Používame preto hodnotu 0,01 Å (na spektrách Pt 4f bol po depozícii céru pozorovaný len veľmi mierny pokles), skutočnú hrúbku vrstvy však z XPS dát nedokážeme presnejšie určiť.

Inverzné systémy $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ skúmané v rámci experimentov v tejto podkapitole boli pripravené tak, aby čo najviac zodpovedali vzorkám **A**, **B** a **C** meraným na systéme XPS-TDS (podkapitola 7.1).

Metanol bol adsorbovaný na povrch pripravených vzoriek pri nízkej teplote (104-108 K) v množstve 5 L ($p_{\text{CH}_3\text{OH}} \sim 3,5 \cdot 10^{-6}$ Pa, 200 s). Vzorky boli následne postupne zahrievané s teplotným krokom 20-100 K (na konkrétnej teplote bola teplota zafixovaná po dobu 1 min) do teploty 700 K. Po každom kroku boli merané SRPES a prípadne XPS spektrá.

CO (pre referenčné experimenty) bolo adsorbované pri teplote 300 K v množstve 5 L ($p_{\text{CO}} \sim 3,5 \cdot 10^{-6}$ Pa, 200 s).

Tabuľka 7.3: Prehľad a označenie vzoriek, na ktorých boli vykonané adsorpčné a desorpčné experimenty s CH_3OH a CO, prezentované v tejto podkapitole.

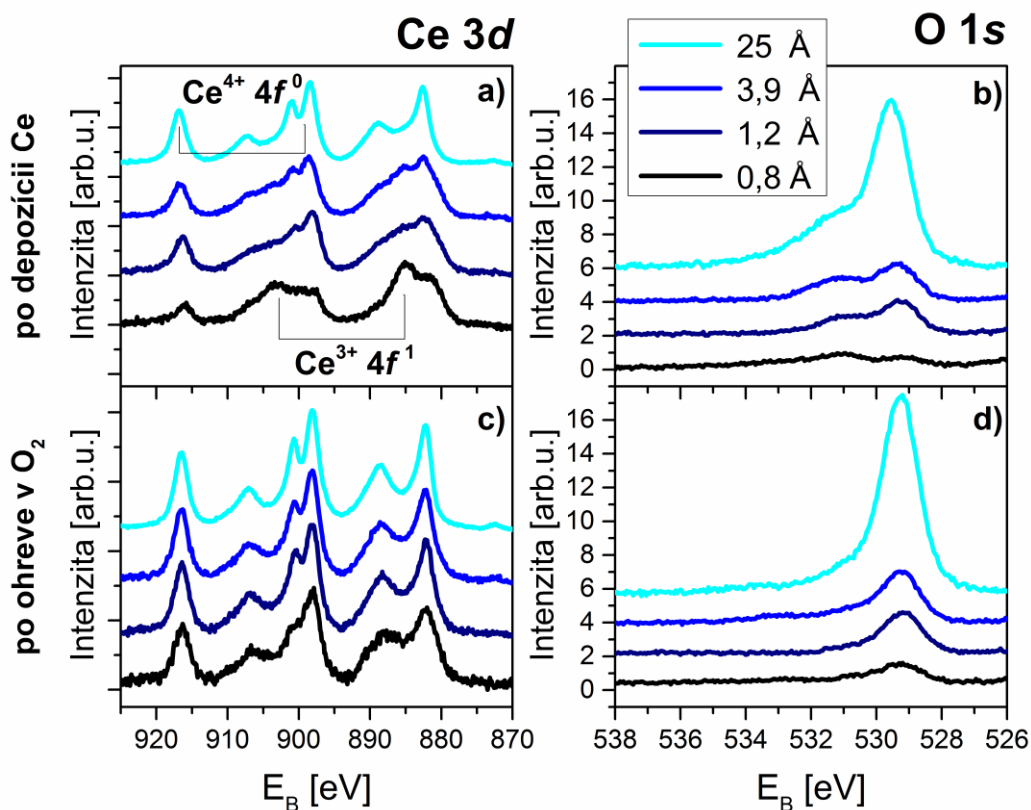
Vzorka	Hrúbka CeO_x vrstvy [Å]	Ce depozícia v	Označenie
Pt(111)	0	-	<i>Pt</i>
$\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$	25,0	O_2	<i>CeO₂</i>
	0,8		<i>Ce-ox-1</i>
	1,2	O_2	<i>Ce-ox-2</i>
	3,9		<i>Ce-ox-3</i>
$\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$	0,01		<i>Ce-red-1</i>
	1,4	UHV	<i>Ce-red-2</i>
	1,6		<i>Ce-red-3</i>

7.2.2 Výsledky a diskusia

7.2.2.1 Charakterizácia vzoriek

Na obrázku 7.7, a) a b) sú vynesené Ce 3d a O 1s XPS spektrá pripravených oxidovaných vzoriek *Ce-ox-1*, *Ce-ox-2*, *Ce-ox-3* a *CeO₂* (tabuľka 7.3) s rôznymi množstvami oxidu céru v stave po depozícii. Oboje spektrá sú po odčítaní pozadia a spektrá Ce 3d sú normalizované na konštantnú plochu. Kvôli prehľadnosti sú voči sebe krivky navzájom posunuté. Vývoj tvaru spektier Ce 3d (graf a)) prezrádza

výraznejšiu oxidáciu vrstvy s jej rastúcou hrúbkou. Zreteľné je napríklad zvyšovanie intenzity signálu $\text{Ce}^{4+} 4f^0$ so zväčšujúcim sa množstvom oxidu céru. Tento trend je odlišný od prípadu vzoriek popisovaných v predchádzajúcej podkapitole (príprava na zariadení XPS-TDS v Prahe), kde bola tenšia vrstva oxidu céru (1,3 Å) výraznejšie oxidovaná ako vrstva s hrúbkou 2,6 Å. Rozdiel je pravdepodobne spôsobený odlišnou dobou depozície céru a teda inou expozíciou kyslíkom v oboch prípadoch.

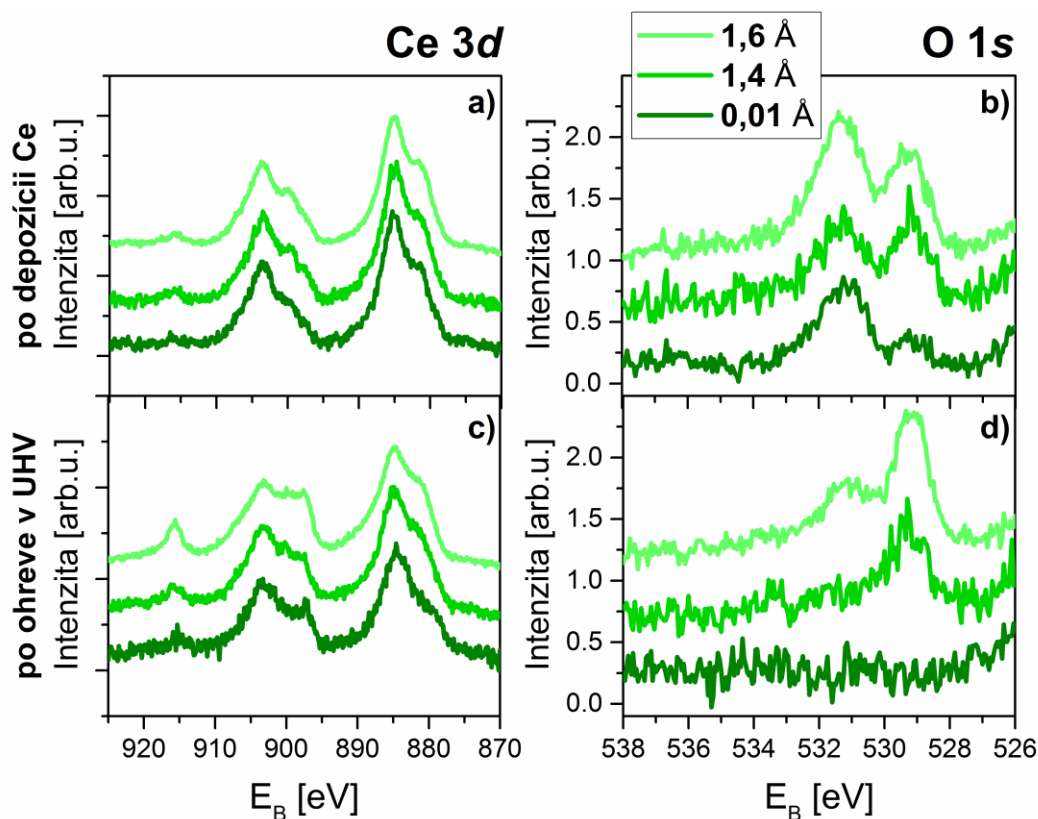


Obrázok 7.7: Ce 3d a O 1s XPS spektrá oxidovaných vzoriek **Ce-ox-1** (0,8 Å CeO_x), **Ce-ox-2** (1,2 Å CeO_x), **Ce-ox-3** (3,9 Å CeO_x) a **CeO₂** (25 Å CeO_2): a), b) – v stave po depozícii céru, c), d) – po ohreve v O_2 na 700 K. (Ce 3d spektrá sú normované na plochu a všetky spektrá sú kvôli prehľadnosti voči sebe posunuté.)

V súlade so spektrami Ce 3d, dochádza u spektier O 1s (graf b)) s nárastom hrúbky céroxidovej vrstvy k nárastu intenzity zložky prislúchajúcej mriežkovému kyslíku na väzbovej energii 529,3-529,5 eV.

Na Obr. 7.8, a) a b) sú vynesené spektrá Ce 3d a O 1s redukovaných vzoriek **Ce-red-1**, **Ce-red-2**, **Ce-red-3** (viď tabuľka 7.3). Spektrá sú upravené rovnako ako v prípade obrázku 7.7. Depozícia céru v ich prípade prebiehala bez prítomnosti kyslíka. Z tvaru spektra Ce 3d je zrejmé, že sa nejedná o čistý cér (spektrum Ce napr.

v [137]). Prítomnosť stavov $4f^2$ na energiách 881,7 eV a 900,2 eV môže naznačovať interakciu s Pt ako v prípade systému Ce/Pt v publikácii [137]. V našom prípade však nedochádza k výraznému posunu hladiny Pt $4f$ po depozícii Ce, ktoré by túto interakciu potvrdilo. Ďalšou možnosťou je prítomnosť oxidu (spektrum Ce $3d$ má podobný tvar ako v prípade vrstvy Ce_2O_3 v článku [106]).



Obrázok 7.8: Ce $3d$ a O $1s$ XPS spektrá redukovaných vzoriek s rôznymi hrúbkami CeO_x : a), b) – v stave po depozícii céru, c), d) – po ohreve v O_2 na 700 K. (Ce $3d$ spektrá sú normované na plochu a všetky spektrá sú kvôli prehľadnosti voči sebe posunuté.)

Prítomnosť oxidu potvrdzuje aj spektrum O $1s$ kyslíka (Obr. 7.8, b)), ktoré je vo všetkých troch prípadoch zložené z dvoch zložiek. Zložka na nižšej väzbovej energii, rastúca s rastúcou hrúbkou vrstvy CeO_x , patrí mriežkovému kyslíku u oxidu céru. Zložka na vyšších energiách bola v predchádzajúcej kapitole pripísaná kyslíku na pozíciách s nižšou koordináciou, prípadne $-\text{OH}$ skupinám.

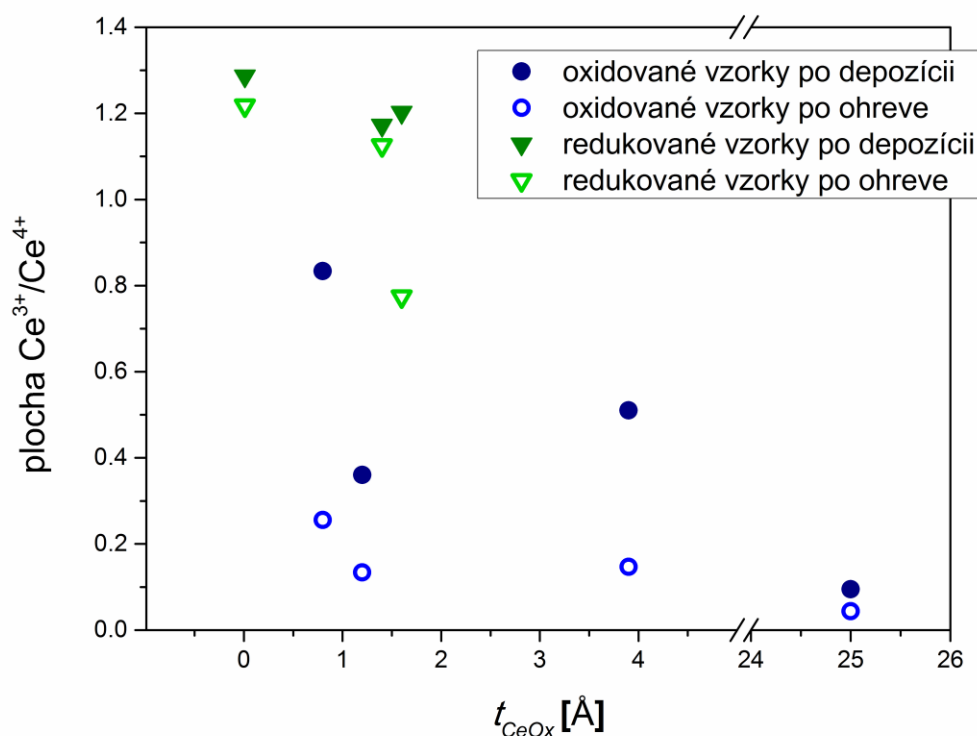
Aj keď je kyslík aj v prípade redukovaných vzoriek na povrchu prítomný, jeho množstvo je menšie než v prípade vzoriek oxidovaných (viď obrázky 7.7, b) a 7.8, b)).

Po depozícii Ce boli vzorky ohriate na 700 K v O₂ (oxidované) a v UHV (redukované). Našou snahou bolo dosiahnuť čo najvyšší stupeň oxidácie u vzoriek oxidovaných a čo najnižší stupeň u vzoriek redukovaných.

Ce 3d spektrá oxidovaných vzoriek po ohreve v kyslíku sú vynesené v grafe c) na obrázku 7.7. U všetkých vzoriek dochádza k zreteľnej oxidácii, ktorú môžeme najvýraznejšie sledovať na náraste intenzity stavov Ce⁴⁺ 4f⁰ a znížení intenzity stavov Ce³⁺ 4f¹. Pomery plôch pík zodpovedajúcich stavom Ce³⁺ k plochám pík Ce⁴⁺ (získaných fitovaním Ce 3d spektra) sú vynesené na obrázku 7.9. Pokles daného pomeru v prípade oxidovaných vzoriek po ohreve potvrdzuje oxidáciu vrstvy CeO_x. Na spektrách kyslíka O 1s dochádza po ohreve k zníženiu až úplnému poklesu vedľajšieho píku na väzbovej energii ~531,1 eV. Pokles tohoto píku je spojený s odstránením povrchových –OH skupín, prípadne kyslíka na miestach s nižšou koordináciou.

Ce 3d spektrá vzoriek **Ce-red-1**, **Ce-red-2**, **Ce-red-3** redukovaných ohrevom na teplote 700 K bez prítomnosti kyslíka vidíme na Obr. 7.8, c). Na všetkých spektrách pozorujeme zvýšenie intenzity stavu Ce⁴⁺ 4f⁰ (~915,5 eV a ~897,7 eV), najvýraznejšie na vzorke **Ce-red-3**. Tento vývoj zodpovedá výsledkom článku [137], kde po ohreve na ~1173 K dochádza k zvýšeniu intenzity stavov 4f⁰ na systéme Ce/Pt (množstvo céru ~1,5 Å) a je dôsledkom interakcie Ce a Pt. Aj keď v našom prípade boli vzorky ohrievané na podstatne nižšej teplote ako v citovanom článku, prítomnosť stavu Ce⁴⁺ 4f⁰ na väzbovej energii nižšej ako v prípade oxidovaných vzoriek môže byť spôsobená interakciou vrstvy CeO_x s podložkou platiny. Avšak súčasné zvýšenie intenzity hlavného píku v spektre O 1s (~529,2 eV), viditeľné v prípade vzorky **Ce-red-3** (Obr. 7.8, d)) naznačuje, že by sa mohlo jednať o oxidáciu vrstvy CeO_x (napríklad kyslíkom zo zvyškovej atmosféry).

Vzorky popísané v tejto podkapitole boli ďalej použité pri experimentoch týkajúcich sa adsorpcie a rozkladu metanolu.



Obrázok 7.9: Pomery plôch pík zodpovedajúcich stavom $4f \text{ Ce}^{3+}$ k plochám pík zodpovedajúcich stavom $4f \text{ Ce}^{4+}$, získaných z fitov $\text{Ce } 3d$ spektier jednotlivých oxidovaných a redukovaných vzoriek, vynesené v závislosti na hrúbke vrstvy oxidu céru.

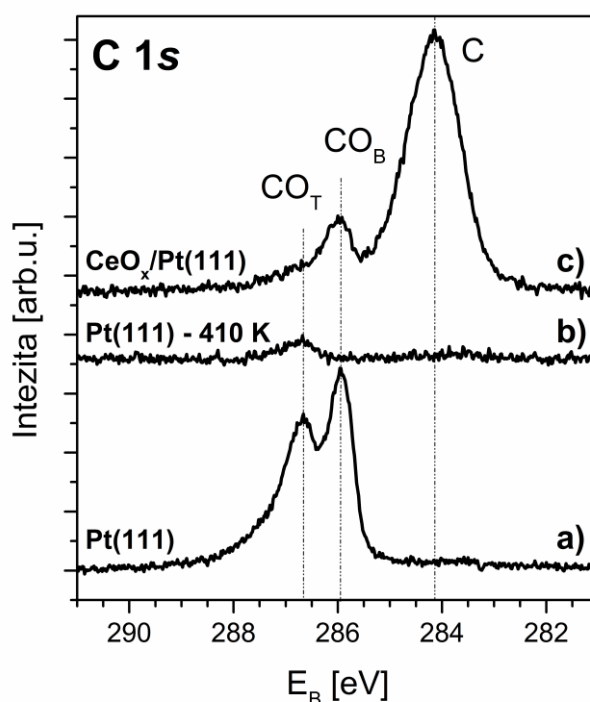
7.2.2.2.a Adsorpcia a dekompozícia metanolu – referenčné merania

Pred samotnou adsorpciou a postupnou desorpciou metanolu na inverzných systémoch $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ boli vykonané referenčné experimenty. Tieto referenčné experimenty zahŕňali adsorpciu CO na čistú $\text{Pt}(111)$ a inverzný systém $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ (na samotné CeO_2 CO neadsorbuje) a adsorpciu CH_3OH na $\text{Pt}(111)$ a CeO_2 , ktoré bolo deponované v hrúbke $t_{\text{CeO}_2} \sim 25 \text{ Å}$ na $\text{Pt}(111)$. Cieľom adsorpcie molekúl CO, ako jedného z fragmentov rozkladu metanolu, bola jeho následná identifikácia v spektre $\text{C } 1s$ počas dekompozície metanolu. Prostredníctvom referenčných meraní adsorpcie CH_3OH na $\text{Pt}(111)$ a $\text{CeO}_2(111)$ sme schopní náš skúmaný inverzný systém $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ porovnať s publikovanou literatúrou.

Na obrázku 7.10, a) sa nachádzajú $\text{C } 1s$ SRPES spektrá po adsorpcii 5 L CO na $\text{Pt}(111)$. Zobrazené spektrá sú po odčítaní Shirleyho pozadia, nie sú normované a sú

voči sebe kvôli prehľadnosti posunutú. Rovnakým spôsobom boli upravené všetky spektrá C 1s a O 1s prezentované v tejto podkapitole (ak nebude uvedené inak).

CO bolo adsorbované na povrch platiny pri teplote vzorky 300 K. Spektrum C 1s vzorky po adsorpcii je tvorené dvoma zložkami na energiách 286,6 eV a 285,9 eV, ktoré zodpovedajú adsorpcii molekúl CO v stavoch „on-top“ (zložka na vyššej väzbovej energii, v grafe ozn. CO_T) a „bridge“ (zložka na nižšej väzbovej energii, v grafe ozn. CO_B) na povrchu Pt(111) [143, 147, 148]. Po ohreve vzorky Pt(111) na 410 K (Obr. 7.10, b)) desorbuje väčšina CO, čo sa zhoduje s publikovanými výsledkami týkajúcimi sa adsorpcie CO na Pt(111) [143, 144].



Obrázok 7.10: C 1s SRPES spektrá ($h\nu = 410$ eV) po adsorpcii 5 L CO na: a) Pt(111), b) po ohreve vzorky Pt(111) na 410 K a c) CeO_x/Pt(111) ($t_{\text{CeO}_x} \sim 2,8$ Å).

CO bolo ďalej adsorbované na vzorku CeO_x/Pt(111) ($t_{\text{CeO}_x} \sim 2,8$ Å, oxidovaná, pripravená rovnako ako vzorky určené na adsorpciu metanolu). Po adsorpcii 5 L CO na túto vzorku (Obr. 7.10, c)) je v spektre C 1s zaznamenaný len stav CO_B na energii 285,9 eV. Intenzívny stav uhlíka na energii ~284,1 eV (pred adsorpciou približne o polovicu menší) interpretujeme čiastočnou disociáciou CO na povrchu. Ako bolo publikované v [144], na Pt(111), ktorej povrch bol zdrsnený iónovým bombardovaním, je CO silnejšie viazané na miestach s nízkou koordináciou ako sú schody a defekty. Na týchto miestach, ako bolo pozorované, dochádza s väčšou

pravdepodobnosťou k disociácii CO ako na hladkom povrchu. V prípade nášho systému $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ si rozklad CO vysvetľujeme práve prítomnosťou takýchto miest (napríklad rozhranie oxidu céru a platiny).

Ďalej sa budeme venovať adsorpcii a rozkladu metanolu na referenčných vzorkách $\text{Pt}(111)$ a $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$. Na obrázkoch 7.11 a 7.12 sú vynesené $\text{C } 1s$ a $\text{O } 1s$ SRPES spektrá po adsorpcii 5 L metanolu pri ~ 110 K a ich vývoj pri následnom ohreve. Najprv správanie týchto systémov v krátkosti zhrnieme, následne sa budeme detailne venovať rozboru zobrazených spektier (tento postup sme zvolili pri všetkých systémoch sledovaných v tejto podkapitole).

Metanol adsorbuje na vzorkách vo forme multivrstvy, ktorá v prípade čistej platiny desorbuje po ohreve na 150 K. Ďalší ohrev spôsobuje na oboch vzorkách čiastočnú dekompozíciu metanolu. Po ohreve na teplotu 230 K rozoznávame na platine tvorbu CO, v prípade hrubej vrstvy oxidu céru sa tvoria metoxy skupiny (CH_3O), neskôr tiež CO. Po dosiahnutí 410 K vidíme, že väčšina CO desorbovala. Pri ohreve na 700 K zostávajú na vzorke $\text{Pt}(111)$ už len zvyšky uhlíka. V prípade CeO_2 zaznamenávame v spektrách niektoré ďalšie medziprodukty ako mravčan (HCOO) a formylové skupiny CH_xO . Všetky uhlíkaté zložky desorbujú zo vzorky oxidu céru pri ohreve na 700 K, na povrchu nezostáva ani uhlík.

Podrobný popis správania systémov a rozbor elektrónových spektier:

Na obrázku 7.11, a) sú vynesené $\text{C } 1s$ spektrá po adsorpcii metanolu na $\text{Pt}(111)$. Adsorbovaný metanol sa v $\text{C } 1s$ spektre prejaví píkom na energii $\sim 286,3$ eV, v grafe označený ako **1**. (Označenia jednotlivých zložiek v SRPES spektrách, ktoré zodpovedajú medziproduktom rozkladu metanolu na vzorkách v tejto podkapitole sú uvedené v tabuľke 7.4. Tieto zložky budú diskutované v ďalšom texte podľa ich výskytu u jednotlivých vzoriek.)

Pološírka píku $\text{C } 1s$ po adsorpcii metanolu ($\sim 1,8$ eV) aj jeho tvar naznačujú prítomnosť viacerých zložiek. Toto pozorovanie potvrdzuje aj následný ohrev na 130 K a 150 K, kde dochádza k zjavnému poklesu zložky na vyššej väzbovej energii (**1_a**). Tieto výsledky zodpovedajú desorpcii multivrstvy, ku ktorej dochádza podľa [149] pri 140 K. Predpokladáme preto, že po adsorpcii sa v $\text{C } 1s$ spektre nachádza zároveň príspevok od multivrstvy (vyššia E_B) aj monovrstvy (nižšia E_B).

Tabuľka 7.4: Prehľad medziproduktov metanolu identifikovaných v SRPES spektrách vzoriek na systémoch Pt(111) a CeO_x/Pt(111) pri jeho rozklade. Jednotlivé zložky sú podľa výskytu v spektrách diskutované v texte.

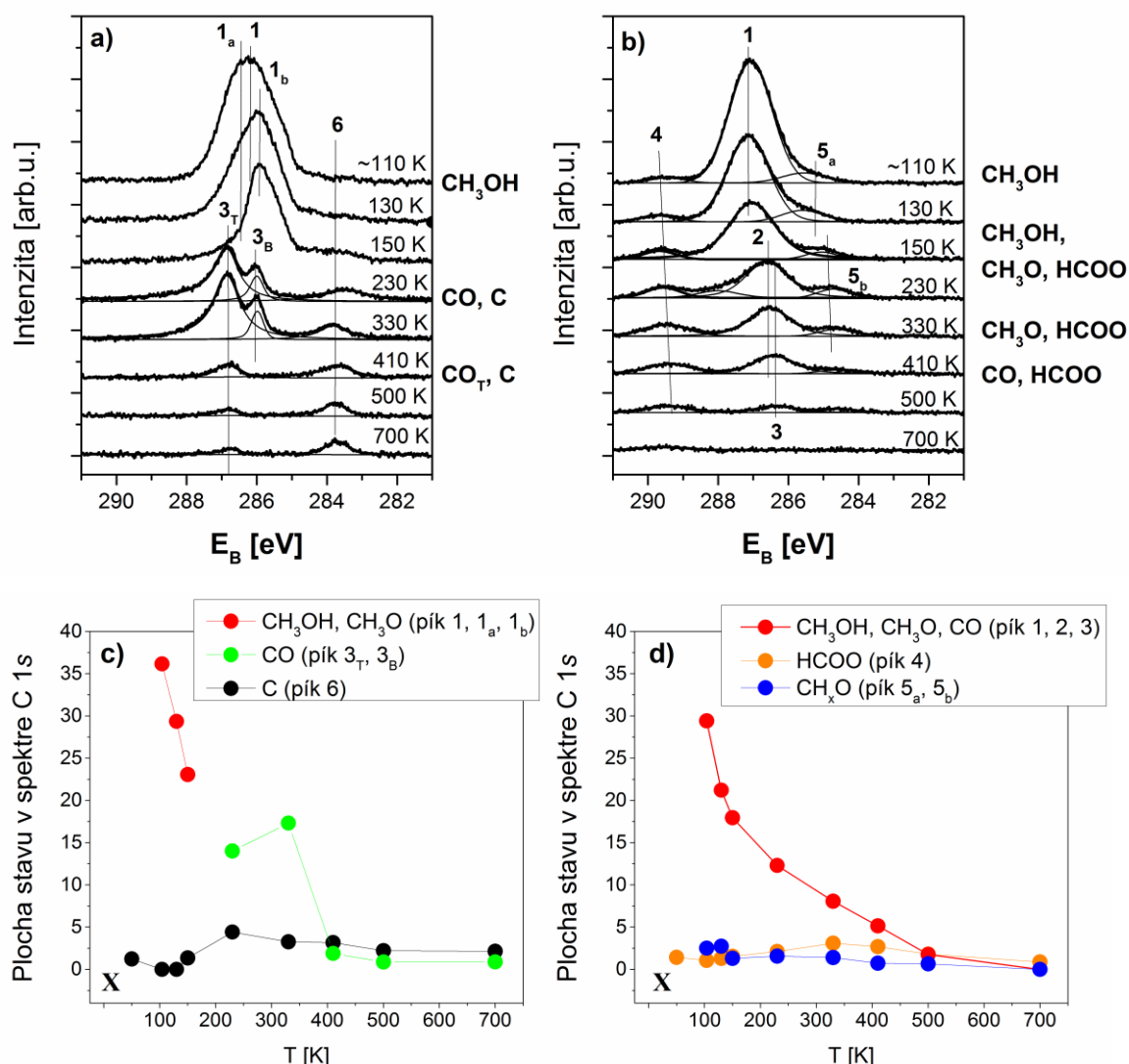
Názov	Vzorec	Označenie píku
Metanol (multi-/monovrstva)	CH ₃ OH	1(1 _a /1 _b)
Metoxy	CH ₃ O	2
Oxid uhoľnatý	CO	3
Mravčan	HCOO	4
Formylové skupiny	CH _x O	5
Uhlík	C	6

Väčšina multivrstvy mizne pri ~150 K. Monovrstva je pri tejto teplote stále prítomná (pík 1_b). Podľa [149], monovrstva CH₃OH čiastočne desorbuje pri ~180 K a rozkladá sa na CO a H₂. V súlade s výsledkami v citovanej publikácii, pík 1_b už nie je po ohreve na 230 K v spektre C 1s prítomný a dochádza k vzniku CO (ako potvrdzuje porovnanie s C 1s spektrom na Obr. 7.10). V tomto prípade sa zložka CO_T nachádza na väzbovej energii 286,8 eV (v grafe označená ako 3_T) a CO_B na 286 eV (v grafe označená ako 3_B). Na rozdiel od CO adsorbovaného na Pt(111), kde je mierne viac zastúpená zložka 3_B (Obr. 7.10, a)), po rozklade metanolu zostáva CO prednostne adsorbované na pozíciách „on-top“, ako vidno z obrázku 7.11, a). V súlade s výsledkami pri adsorpcii molekúl CO (Obr. 7.10), aj väčšina CO prítomného po rozklade metanolu desorbuje pri ohreve na 410 K.

Stav v C 1s spektre na energii 283,5 eV (pri 230 K) a 283,7 eV (pri 410 K) je označený ako 6. Podobný stav bol na energii 283,5 eV prítomný taktiež po adsorpcii CO na Pt(111) (adsorpcia pri 120 K, dáta neuvedené v tejto práci). Oproti grafitickému uhlíku C-C (284-284,5 eV), ktorého tvorbu by sme po prípadnej disociácii CO očakávali, je tento stav posunutý k oveľa nižším hodnotám. Podobný stav na väzbovej energii 283,4 eV bol pozorovaný pri rozklade metanolu na porušenom povrchu Pt(111) [144]. V citovanej práci bol pripísaný karbidu platiny. Z porovnania väzbových energií by aj v našom prípade mohlo ísť o karbid, avšak teplota vzniku tohto stavu je v našom prípade oveľa nižšia (230 K, v článku [144] sa tvorí pri 400 K).

Na energii 283,7 eV boli v práci [150] zaoberajúcej sa rozkladom etanolu na Pt(111) zaznamenané CH₃ skupiny. Prítomnosť týchto skupín je však v našom prípade aj podľa doterajších experimentov na čistej Pt(111) málo pravdepodobná. Výskyt stabilných medziproduktov na povrchu Pt(111) pri rozklade metanolu totiž

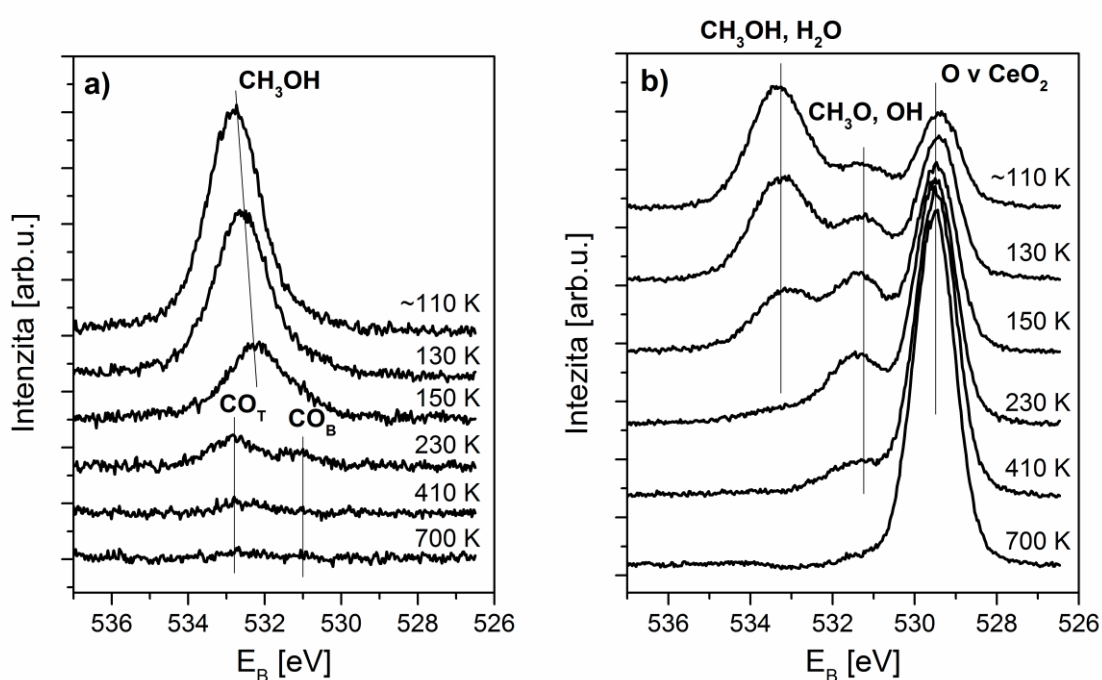
nebol pozorovaný [87, 151]. Z týchto dôvodov stav **6** v našom prípade pripisujeme grafitickému, prípadne karbidickému uhlíku.



Obrázok 7.11: C 1s SRPES spektrá po adsorpcii 5 L CH₃OH a následnom ohreve na vzorkách: a) Pt(111), b) CeO₂/Pt(111), $t_{\text{CeO}_2} \sim 25$ Å. Teplotný vývoj plôch jednotlivých stavov prítomných v spektrách C 1s: c) Pt(111), z obrázku a), d) CeO₂/Pt(111), z obrázku b). (Bod v grafoch, označený ako X, patrí hodnotám pred adsorpciou metanolu).

Teplotný vývoj plôch jednotlivých stavov z C 1s spektier vzorky Pt(111) (Obr. 7.11, a)) je vynesení v grafe na Obr. 7.11, c). Väzbové energie pík v spektrách C 1s prislúchajúcich jednotlivým medziproduktom pri dekompozícii metanolu popisovaných v prípade Pt(111), ale aj ostatných vzoriek z obrázkov 7.11-7.13 sú uvedené v tabuľke 7.5.

Príslušné O 1s spektrá vzorky Pt(111) sa nachádzajú na Obr. 7.12, a). Na povrchu čistej platiny pred adsorpciou metanolu nebol kyslík zaznamenaný (na spektrách SRPES, neuvádzané). Po adsorpcii metanolu pri ~110 K sa objaví pík na energii ~532,8 eV. Následný ohrev spôsobí pokles jeho intenzity a zároveň dochádza k znižovaniu väzbovej energie až na hodnotu 532,2 eV pri 150 K, čo zodpovedá desorpcii multivrstvy. Po ohreve na 230 K sledujeme v súlade s C 1s spektrami vytvorenie CO v stavoch „on top“ (energia 532,8 eV) a „bridge“ (energia 531 eV). Po ohreve na 410 K dochádza k výraznému poklesu oboch stavov, zodpovedajúcemu desorpcii CO.



Obrázok 7.12: O 1s SRPES spektrá po adsorpcii 5 L CH_3OH a následnom ohreve na vzorkách: a) Pt(111), b) $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$, $t_{\text{CeO}_2} \sim 25 \text{ \AA}$.

Adsorpcia 5 L CH_3OH na hrubej vrstve $\text{CeO}_2(111)/\text{Pt}(111)$ a následný vývoj pri ohreve je zobrazený prostredníctvom C 1s spektier na Obr. 7.11, b), analogicky s Pt(111). Teplotný vývoj plôch jednotlivých stavov z C 1s spektier (Obr. 7.11, b)) je vyneseny v grafe na Obr. 7.11, d). Po adsorpcii pri teplote ~110 K sa v tomto prípade objavuje stav **1** na energii ~287,1 eV zodpovedajúci monovrstve CH_3OH . Vyššia hodnota väzbovej energie na CeO_2 oproti hodnote na povrchu platiny je v súlade s predchádzajúcimi meraniami na týchto systémoch [94, 95, 97]. S nasledujúcim ohrevom intenzita celého píku klesá. Pri 150 K dochádza k miernemu posunu väzbovej energie na hodnotu ~287 eV. Ohrev na 230 K spôsobí výraznejší posun

píku C 1s k nižším väzbovým energiám (~286,6 eV), indikujúci tvorbu metoxy skupiny [94, 97] (CH_3O , v grafoch označovaná ako **2**). V rozmedzí 230 K - 500 K dochádza k jeho posunu o ~0,3 eV smerom k nižším hodnotám (ozn. **3**). V práci [94, 95] bol pri 300 K pozorovaný okrem metoxy skupiny aj vznik CO, sprevádzaný posunom k nižším energiám a rozšírením C 1s píku. V našom prípade síce k rozšíreniu s postupným ohrevom nedochádza, prítomnosť CO zložky však nemožno vylúčiť. K najvýraznejšiemu poklesu píku **3** dochádza od 330 K do 500 K, čo zodpovedá teplote desorpcie CO (viď Obr. 7.10 a 7.11, a)).

Okrem vyššie popísaných zložiek prislúchajúcich CH_3OH a CH_3O skupinám pozorujeme u vzorky CeO_2 v C 1s spektre vznik ďalších dvoch komponentov. Pri 150 K sa zvyrazňuje stav na energii ~289,6 eV (v grafe ozn. ako **4**). Podobný stav bol zaznamenaný už v minulosti na vzorkách $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ a $\text{Pt/CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ s hrúbkou oxidu céru 15 Å [94, 95]. V citovaných prácach ho pripísali mravčanu (HCOO), ktorý vzniká ako výsledok interakcie kyseliny mravčej (HCOOH) [152] a formaldehydu (CH_2O) [153] s oxidom céru $\text{CeO}_x(111)$. Na rozdiel od citovanej literatúry, v našom prípade sa pík pripísaný HCOO skupinám tvorí už od ~150 K. Maximum intenzity dosahuje pri teplote 330 K, kde je jeho plocha viac ako tretinová voči píku **3**.

Druhý zo spomínaných stavov sa objavuje na energii ~285 eV pri teplote 150 K (ozn. ako **5_a**). Po ohreve na 230 K sledujeme jeho posun k nižším väzbovým energiám (284,8 eV) (ozn. **5_b**). Pri tejto teplote dosahuje maximum intenzity a s následným ohrevom klesá. V literatúre bol podobný stav, pozorovaný na energii ~285,3 eV, pripísaný formylovým skupinám (CH_xO) [94]. V rovnakej publikácii pozorovali taktiež tvorbu ďalšieho píku na energii ~284,5 eV, ktorý bol rovnako priradený skupinám CH_xO . Odlišná väzbová energia bola vysvetlená inými adsorpčnými pozíciami daného medziproduktu. Je možné, že pozorované stavy na energiách 285-284,5 eV patria rovnako formylovým skupinám, vznikajúcim štiepením C-H väzby z metoxy skupín. V našom prípade však pozorujeme ich tvorbu o ~150 K nižšie. Ďalšou možnosťou pôvodu stavu na energii ~284,6 eV by mohol byť uhlík na oxide céru. Podobný stav bol totiž na povrchu prítomný po depozícii CeO_2 (dáta neukázané v tejto práci).

Príslušné O 1s spektrá vzorky CeO_2 sa nachádzajú na Obr. 7.12, b). Spektrum O 1s čistého CeO_2 sa vyznačuje píkom na energii 529,2 eV, ktorý patrí mriežkovému kyslíku (dáta neukázané v tejto práci). Po adsorpcii 5 L metanolu pri ~110 K sa

v spektre objavajú dva dodatočné píky na energiách ~533,3 eV a ~531,2 eV. Prvý spomínaný zodpovedá adsorbovanému CH₃OH a H₂O a druhý pík CH₃O a OH skupinám [97]. Po ohreve na 230 K zložka patriaca CH₃OH mizne v súlade so spektrami C 1s. Stav patriaci metoxy skupine do teploty 150 K rastie, následne mierne klesá až do 700 K. Intenzita piku zodpovedajúceho mriežkovému kyslíku, ktorý je tesne po adsorpcii vrstvy metanolu čiastočne utlmený, pri postupnom ohreve opäť rastie. Zároveň dochádza k posunu jeho väzbovej energie k vyšším hodnotám na energiu ~529,6 eV pri 700 K. Tento posun si vysvetľujeme čiastočnou redukciou oxidu céru.

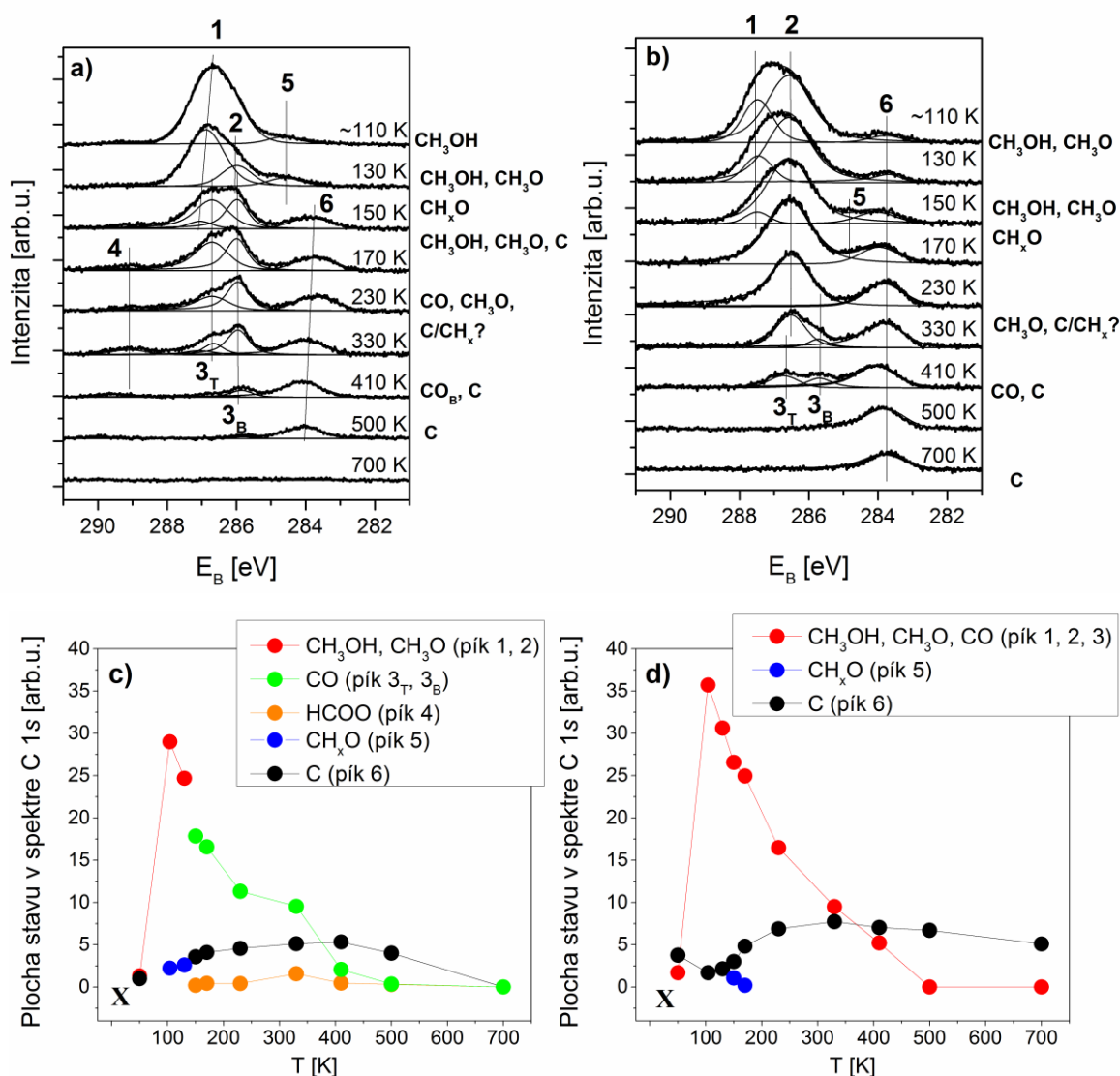
Tabuľka 7.5: Väzbové energie (ozn. BE, binding energy) a teploty výskytu fotoelektrónových pík v spektrách C 1s prislúchajúcich jednotlivým medziproduktom pri dekompozícii metanolu na vzorkách Pt(111), CeO_x/Pt(111) a CeO₂/Pt(111) z obrázkov 7.11 a 7.13.

Ozn.píku	Medziprodukt rozkladu	Pt(111) BE [eV]/T[K]	CeO ₂ (111) BE [eV]/T[K]	Ce-ox-3 BE [eV]/T[K]	Ce-red-3 BE [eV]/T[K]
1	CH ₃ OH	286,3/110	287,1/106	286,7/108	287/107
1 _a	CH ₃ OH (multivrstva)	286,5/110-130			
1 _b	CH ₃ OH (monovrstva)	285,9 /130-150			
2	CH ₃ O/CH ₃ O+CO		286,6-286,3 /230-500		286,5/107-330
3 _T	CO _T („on top“)	286,8		286,7/150-370	286,7/410-500
3 _B	CO _B („bridge“)	286		286,1/150-410	285,7/410-500
4	HCOO		289,5-289,6 /150-500	289/170-330	
5	CH _x O		285-284,5 /150-330	285/110-130	284,8/150
6	C/CH ₃	283,5-283,8 /150-170		283,5-284 /150-500	283,6-283,9 /150-700

7.2.2.2.b Adsorpcia a dekompozícia metanolu na inverznom systéme CeO_x/Pt(111) - vplyv oxidačného stavu CeO_x

V tejto časti budeme porovnávať rozklad metanolu na oxidovanom a redukovanom povrchu systémov CeO_x/Pt(111). V oboch prípadoch budú sledované

vzorky s najväčším množstvom oxidu céru (oxidovaná vzorka **Ce-ox-3**, $t_{\text{CeO}_x} \sim 3,9 \text{ \AA}$ a redukovaná vzorka **Ce-red-3**, $t_{\text{CeO}_x} \sim 1,6 \text{ \AA}$). Vplyv hrúbky deponovanej vrstvy CeO_x rozoberieme v nasledujúcej časti.



Obrázok 7.13: C 1s SRPES spektrá po adsorpcii 5 L CH_3OH a následnom ohreve na vzorkách $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$: a) **Ce-ox-3** ($t_{\text{CeO}_x} \sim 3,9 \text{ \AA}$), b) **Ce-red-3** ($t_{\text{CeO}_x} \sim 1,6 \text{ \AA}$) (popis vzoriek vid' tabuľka 7.3). Teplotný vývoj plôch jednotlivých stavov prítomných v spektrách C 1s: c) **Ce-ox-3**, z obrázku a), d) **Ce-red-3**, z obrázku b). (Bod v grafoch, označený ako X, patrí hodnotám pred adsorpciou metanolu.)

Celkový prehľad správania systémov:

C 1s a O 1s SRPES spektrá oboch porovnávaných vzoriek po adsorpcii metanolu (od ~110 K) a následných ohrevoch (až do 700 K) sú vynesené v grafoch na Obr. 7.13 (a) a b)) a Obr. 7.14. Teplotný vývoj plôch stavov zo spektier C 1s sú

vynesené v grafoch 7.13, c) a 7.13, d). Adsorpcia, ako aj následná dekompozícia metanolu má podobný priebeh ako v prípade čistej Pt(111) a hrubej vrstvy CeO₂(111)/Pt(111). U oxidovanej aj redukovanej vzorky sa však vyskytujú isté odlišnosti. Rovnako ako v predchádzajúcich prípadoch, aj na týchto vzorkách adsorbuje metanol v multivrstve. S postupným ohrevom dochádza k jej desorpcii a rozkladu.

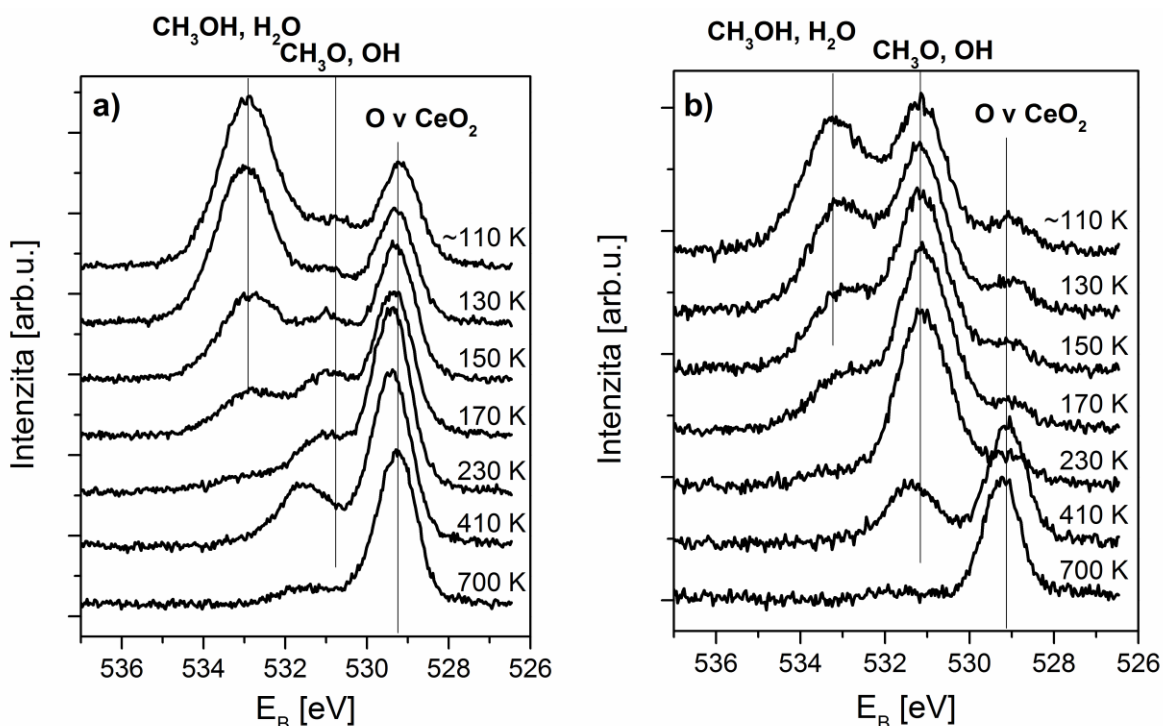
Na oxidovanej vzorke vnika už pri 130 K CO, prípadne CH₃O. S ďalším ohrevom na 150 K zreteľne sledujeme vznik CO v stavoch „on top“ aj „bridge“, čo je teplotne nižšie ako na čistej platine. K desorpcii väčšiny CO dochádza pri 410 K.

Pri teplote 170 K pozorujeme desorpciu vody. Okrem toho na oxidovanej vzorke zaznamenávame, podobne ako v prípade vzorky CeO₂, tvorbu HCOO. Pri teplotách 110-130 K sa objavujú skupiny CH_xO a následne pri 150 K sledujeme tvorbu stavu na energii 283,7 eV (grafitický, karbidický uhlík, prípadne skupiny CH₃). Po ohreve na 700 K všetky uhlíkaté zložky desorbujú.

U redukovanej vzorky už po adsorpcii na 110 K sledujeme rozklad a prítomnosť metoxy skupín. S postupným ohrevom dochádza k desorpcii metanolu a ďalšej tvorbe CH₃O. Rovnako ako u vzorky oxidovanej, sledujeme pri 170 K tvorbu vody, jej intenzita je však v tomto prípade nižšia. U redukovanej vzorky prebieha rozklad pomalšie ako u vzorky oxidovanej. Pri 410 K sledujeme CO v oboch stavoch. Čo sa týka ďalších medziproduktov, zaznamenávame skupiny CH_xO pri 150-170 K a od 170 K aj výrazný pík uhlíka na 283,8 eV (C-C, Pt-C, prípadne CH₃), ktorý nezmizne ani po ohreve na 700 K.

Podrobný popis správania systémov a rozbor elektrónových spektier:

Hodnota väzbovej energie píku uhlíku **1** v spektre vzorky *Ce-ox-3* po adsorpcii metanolu (~286,7 eV) leží medzi hodnotami na čistej platine a vzorke CeO₂ (Obr. 7.13, a)). Pološírka píku je ~1,6 eV. V O 1s spektre po adsorpcii metanolu rozlišujeme tri stavy (Obr. 7.14, a)), podobne ako v prípade vzorky CeO₂. Stav patriaci mriežkovému kyslíku v oxide céru je prítomný na energii ~529,2 eV. Metanol sa prejavuje píkom na väzbovej energii ~532,9 eV, ktorá je blízka hodnote na Pt(111) (~532,8 eV). Zložka patriaca CH₃O a OH skupinám sa nachádza na energii ~531 eV, podobne ako u CeO₂. V tomto prípade je však jej intenzita mierne nižšia.



Obrázok 7.14: O 1s SRPES spektrá po adsorpcii 5 L CH_3OH a následnom ohreve na vzorkách $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$: a) **Ce-ox-3** ($t_{\text{CeO}_x} \sim 3,9 \text{ \AA}$), b) **Ce-red-3** ($t_{\text{CeO}_x} \sim 1,6 \text{ \AA}$) (popis vzoriek vid' tabuľka 7.3).

U redukovanej vzorky **Ce-red-3** je hodnota väzbovej energie píku **1** po adsorpcii metanolu ($\sim 287 \text{ eV}$) oproti oxidovanej vzorke posunutá k vyšším väzbovým energiám (smerom k hodnote zaznamenatej na CeO_2). Navyše, šírka píku C 1s je väčšia (o $\sim 0,3 \text{ eV}$ oproti vzorke **Ce-ox-3**), čo naznačuje prítomnosť viacerých stavov ako v prípade oxidovanej vrstvy.

V spektre O 1s (Obr. 7.14, b)) sa po adsorpcii metanol prejaví píkom na energii $\sim 533,1 \text{ eV}$, táto hodnota sa blíži hodnote na CeO_2 ($\sim 533,3 \text{ eV}$). Zároveň je prítomný stav na $\sim 531,2 \text{ eV}$ prislúchajúci metoxy skupine. V tomto prípade je dokonca intenzívnejší ako stav metanolu na vyššej väzbovej energii. U redukovanej vzorky zrejme dochádza k výraznému rozkladu adsorbovaného metanolu už pri teplote $\sim 110 \text{ K}$. Stav zodpovedajúci mriežkovému kyslíku má v prípade redukovanej vzorky nízku intenzitu a nachádza sa na väzbovej energii $\sim 529 \text{ eV}$.

S ohrevom na 130 K intenzita stavu **1** v C 1s spektre vzorky **Ce-ox-3** klesá a z jeho tvaru je možné predpokladať prítomnosť viacerých stavov. Stav na vyššej väzbovej energii prisudzujeme monovrstve, prípadne zvyškom multivrstvy metanolu, zatiaľ čo na nižších energiách sa nachádza príspevok od metoxy skupín (CH_3O).

Zároveň totiž dochádza k zvýšeniu intenzity stavu prislúchajúcemu CH_3O skupinám aj v spektre O 1s. S ďalším ohrevom na 150 K sa tvar spektra mení, zaznamenávame prítomnosť stavov na energiách $\sim 286,7$ eV a $\sim 286,1$ eV. Tieto prisudzujeme stavom CO_T a CO_B , pozorovaným na povrchu čistej platiny (Obr. 7.11, a), ozn. **3_T** a **3_B**). V prípade oxidovanej vzorky sa však CO tvorí pri nižšej teplote ako na povrchu Pt(111). Pri porovnaní so spektrami O 1s vidíme, že pri 150 K je na povrchu vzorky ešte stále prítomný metanol ($\sim 532,8$ eV). Jeho pokles na tejto teplote však nie je sprevádzaný nárastom zložky patriacej metoxy skupinám (~ 531 eV). Tento vývoj si vysvetľujeme tak, že metanol desorbuje, nezanecháva na povrchu viditeľné stopy rozkladu na CH_3O , časť z neho sa ale rozkladá na CO. Z prítomnosti stavov **3_T** a **3_B** je zrejmé, že vzniknuté CO adsorbuje na platine, teda voľnom povrchu bez oxidu céru. Podobne ako u platiny, aj v tomto prípade dochádza k najvýraznejšej desorpcii CO do teploty 410 K.

Na rozdiel od oxidovanej vzorky, u vzorky redukovanej intenzita hlavného píku C 1s (stavy **1** a **2**) s následným ohrevom podstatne neklesá. Zatiaľ čo v prípade vzorky **Ce-ox-3** došlo medzi teplotami 110 a 150 K k poklesu plochy tohto píku o ~ 35 %, u vzorky **Ce-red-3** len o ~ 20 %. Z grafu na Obr. 7.13, b) vidíme, že tento pokles je spôsobený hlavne znížením intenzity stavu **1** (~ 287 eV). K úplnej desorpcii, prípadne rozkladu metanolu dochádza u redukovanej vzorky na teplote 230 K (viď O 1s spektrá, Obr. 7.14, b)). Intenzita stavu **2**, patriaceho metoxy skupinám, naopak rastie až do teploty ~ 170 K (viď Obr. 7.14, b)). S ďalším ohrevom tento stav mierne klesá, k najintenzívnejšiemu zníženiu dochádza pri ohreve na 330 K. Na rozdiel od vzorky **Ce-ox-3**, kde už pri 150 K dochádza k viditeľnej tvorbe CO, hlavný uhlíkový pík má v prípade redukovanej vrstvy jednoduchý charakter (podobne ako v prípade vzorky CeO_2). Domnievame sa teda, že k rozkladu metanolu a adsorpcii medziproduktov metoxy, prípadne CO dochádza primárne na vrstve oxidu céru. Od 330 K však zaznamenávame v C 1s spektre stavy **3_T** a **3_B**, časť CO je teda aj v tomto prípade adsorbovaná na povrchu platiny. U vzorky **Ce-red-3** je však intenzívnejší stav **3_T** (prítomný ešte aj na 410 K). K úplnej desorpcii CO dochádza pri 500 K. Z porovnania intenzít píkav **3** pri 410 K na oboch vzorkách je zrejmé, že CO desorbuje pomalšie na vzorke redukovanej, je teda na povrchu viazané silnejšie.

Následne sa budeme venovať ďalším fragmentom rozkladu metanolu v spektrách oxidovanej a redukovanej vzorky na Obr. 7.13. Ohrev vzorky **Ce-ox-3** na 170 K je v O 1s spektre sprevádzaný výrazným poklesom stavu CH_3OH . Fakt, že

v spektre C 1s pri tomto ohreve k výraznej zmene nedochádza prezrádza, že by mohlo ísť o desorpciu vody. Jej väzbová energia sa v O 1s spektre nachádza na približne rovnakej hodnote ako energia stavov prislúchajúcich metanolu (~533 eV). V článku [97] bola na oxidovanej vrstve CeO₂ pozorovaná desorpcia vody medzi 100-200 K, čo zodpovedá aj nášmu prípadu. Podobný vývoj môžeme sledovať aj v prípade vzorky **Ce-red-3**. Množstvo vznikajúcej H₂O je však v prípade redukovanej vzorky nižšie.

Ďalším medziproduktom zaznamenaným v spektre C 1s je mravčan HCOO (pík 4). U **Ce-ox-3** je hodnota tohto píku na energii ~289 eV posunutá oproti zložke, pozorovanej v prípade vrstvy CeO₂, o ~0,6 eV k nižším hodnotám. Tento posun môže byť spôsobený zmenou morfológie povrchu pri tenšej vrstve oxidu céru, a teda zmenou charakteru adsorpčných pozícií v ktorých sa HCOO na povrchu nachádza. Prípadne sa môže jednať o iný druh uhličitánov. Na vzorke **Ce-ox-3** dosahuje táto zložka maximum pri teplote 230-330 K a do 410 K mizne, podobne ako v prípade CeO₂ vrstvy. U vzorky **Ce-red-3** nebol vznik mravčanu zaznamenaný. Tento jav potvrdzuje fakt, že k tvorbe HCOO dochádza prostredníctvom interakcie medziproduktov metanolu s kyslíkom vo vrstve oxidu céru.

Stav označený ako 5 je u vzorky **Ce-ox-3** pozorovaný len v teplotnom intervale 110-130 K. Stav na podobnej energii boli prítomné na vzorke CeO₂ a patria pravdepodobne formylovým skupinám (HCO). V prípade hrubšej vrstvy oxidu céru boli však zaznamenané pri vyšších teplotách (230-330 K).

Po ohreve na 150 K pík 5 už nie je prítomný, objavuje sa pík označený 6 na väzbovej energii ~283,8 eV. V prípade oxidovanej vrstvy je stav 6 intenzívnejší ako v prípade čistej platiny a tvorí sa pri podstatne nižšej teplote. Pri ohreve medzi teplotami 170 K a 230 K dochádza k rozširovaniu píku a nárastu ďalšej zložky na energii ~283,6 eV. S ohrevom na 330 K sa tento stav posunie späť na hodnotu 284 eV a je opäť jednoduchý. Medzi 500 K a 700 K zmizne stav 6 temer úplne (ako v prípade vzorky CeO₂). Ako už bolo spomínané vyššie, na energii 283,7 eV boli pozorované zložky CH₃ [150]. Je teda možné, že pri 150-230 K pozorujeme na povrchu vzorky **Ce-ox-3** tvorbu malého množstva CH₃ skupín spojenú s rozkladom CH₃OH. Oproti čistej platine obsahuje povrch inverzného systému CeO_x/Pt(111) pravdepodobne väčší počet miest s nižšou koordináciou ako sú schody alebo rozhranie oxidu céru a platiny, kde by mohli byť skupiny CH₃ silnejšie viazané. Pri teplote

330 K dochádza zrejme k ich dehydrogenácii a tvorbe grafitického uhlíka, čo vidíme ako posun píku **6** k väzbovej energii 284 eV.

Stav **5** zaznamenávame v prípade redukovanej vzorky pri teplote 150 K-170 K. Stav **6** na energii ~283,8 eV je na rozdiel od oxidovanej vzorky prítomný už od ~110 K. Pri teplote 230 K dosahuje maximum (jeho intenzita je mierne vyššia ako v prípade oxidovanej vzorky). Podobne ako v prípade **Ce-ox-3**, vzniká stav na nižších väzbových energiách (~283,7 eV). Usudzujeme teda, že aj na redukovanej vzorke dochádza k vzniku CH₃ skupín. V tomto prípade miznú na 370 K, pík **6** sledujeme opäť na energii ~283,9 eV, zodpovedajúcej grafitickému uhlíku. K rozdielu dochádza pri teplote 700 K, kde sa jeho väzbová energia posúva z 283,9 eV znova na hodnotu 283,7 eV. V tomto prípade stav **6** na povrchu pretrváva, podobne ako u čistej platiny.

7.2.2.2.c Adsorpcia a dekompozícia metanolu na inverznom systéme CeO_x/Pt(111) - vplyv hrúbky CeO_x vrstvy

Oxid céru bol na povrch platiny Pt(111) deponovaný v niekoľkých hrúbkach v oxidovanej aj redukovanej forme (viď tabuľka 7.3). Sledovali sme vplyv množstva oxidu céru na proces dekompozície metanolu.

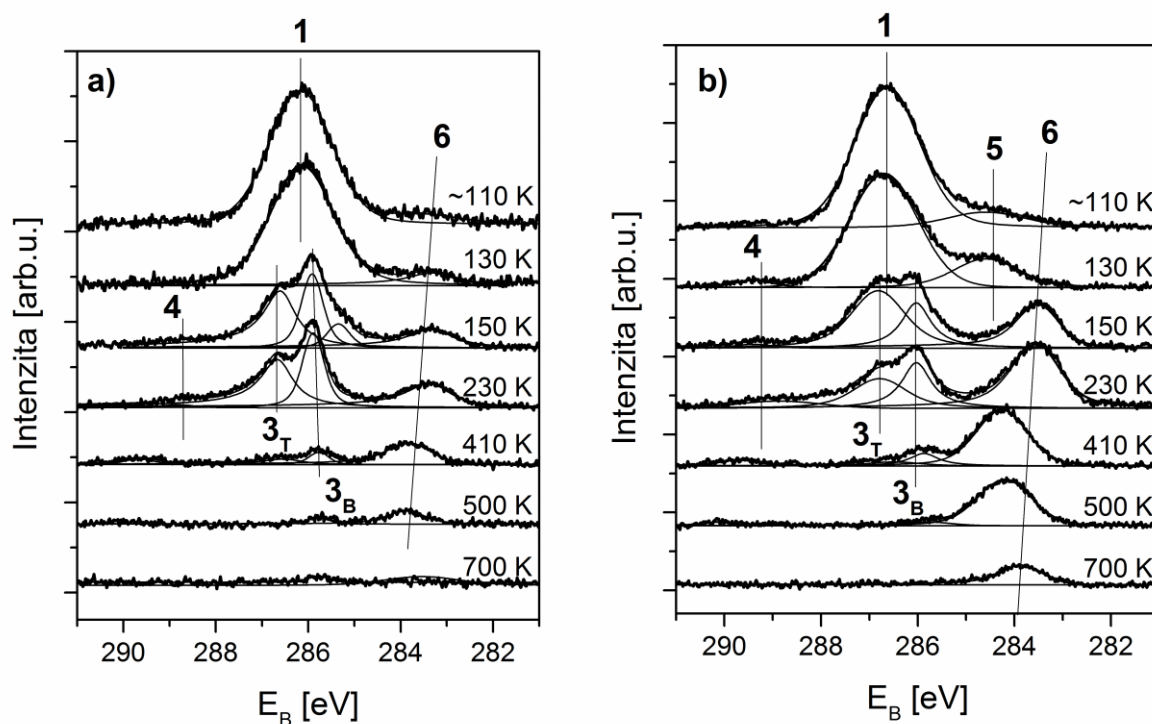
Celkový prehľad správania systémov:

U všetkých oxidovaných vzoriek prebieha rozklad metanolu podobným spôsobom. Väzbová energia píku uhlíka prislúchajúceho metanolu po adsorpcii je u najmenšieho množstva oxidu céru podobná ako na čistej platine. So zvyšujúcim sa množstvom sa hodnota tejto energie posúva smerom k hodnote na vrstve CeO₂. Pri 150 K sa na všetkých oxidovaných vzorkách tvorí CO a uhlík. Najväčšie množstvo uhlíka sa tvorí na vzorke **Ce-ox-2**. Väčšina CO desorbuje do 410 K a uhlík mizne po ohreve na 700 K. Okrem toho sa na týchto vzorkách tvorí mravčan HCOO, jeho intenzita závisí na množstve CeO_x na povrchu vzorky. Stav CH_xO sa najvýraznejšie vyskytuje na vzorke **Ce-ox-2**. Z porovnania C 1s spektier pri rozklade metanolu na vzorkách redukovaných je zrejmé, že miera rozkladu po adsorpcii (sledovaná na redukovanej vzorke **Ce-ox-3** v predchádzajúcej časti) závisí na množstve oxidu céru. Čím hrubšia vrstva CeO_x, tým dochádza k výraznejšiemu rozkladu, ktorý sa v spektrách prejavuje prítomnosťou metoxy skupín. Rozdiel sledujeme u vzoriek

s menším množstvom oxidu céru, kde bola zaznamenaná výraznejšia tvorba CO (obe zložky) pri teplote 330 K voči vzorke **Ce-red-3**. U všetkých redukovaných vzoriek pretrvávajú na povrchu po ohreve na 700 K uhlík.

Podrobný popis správania systémov a rozbor elektrónových spektier:

Na Obr. 7.15 vidíme porovnanie rozkladu metanolu na systémoch s množstvom oxidu céru $t_{\text{CeO}_x} \sim 0,8 \text{ \AA}$, vzorka **Ce-ox-1** (Obr. 7.15, a)) a $t_{\text{CeO}_x} \sim 1,2 \text{ \AA}$, vzorka **Ce-ox-2** (Obr. 7.15, b)). V oboch prípadoch je celkový vývoj rozkladu metanolu podobný ako v prípade vzorky **Ce-ox-3** (Obr. 7.13, a)).



Obrázok 7.15: C 1s SRPES spektrá po adsorpcii 5 L CH₃OH a následnom ohreve na vzorkách CeO_x/Pt(111): a) **Ce-ox-1** ($t_{\text{CeO}_x} \sim 0,8 \text{ \AA}$), b) **Ce-ox-2** ($t_{\text{CeO}_x} \sim 1,2 \text{ \AA}$) (popis vzoriek vid' tabuľka 7.13).

Porovnaním väzbových energií stavu **1** po adsorpcii metanolu na vzorkách s rôznym množstvom oxidu céru vidíme, že v prípade vzorky s najmenším množstvom (Obr. 7.15, a)) sa tento stav nachádza na energii $\sim 286,2 \text{ eV}$, čo zodpovedá energii C 1s metanolu adsorbovaného na čistej platine. Pri takto malom množstve ($0,8 \text{ \AA}$) je väčšina metanolu pravdepodobne adsorbovaná na povrchu platiny, takže aj stav **1** prislúchajúci v C 1s spektre hlavnému metanolovému píku nadobúda hodnotu ako na povrchu Pt(111). Pri väčších množstvách oxidu céru

(1,2 Å, Obr. 7.15, b)) sa tento pík posúva k hodnote C 1s píku metanolu adsorbovaného na hrubej vrstve oxidu céru CeO_2 (~286,7 eV). Medzi množstvami 1,2 Å a 3,9 Å už k posunu vo väzbových energiách nedochádza.

Ďalší vývoj rozkladu metanolu s ohrevom je pri všetkých sledovaných množstvách približne rovnaký. Podobne ako v prípade Pt(111), dochádza k tvorbe CO, čo je v C 1s spektre sprevádzané prítomnosťou stavov **3_B** a **3_T** na energiách 286,1 eV a 286,7 eV (**Ce-ox-2** a **Ce-ox-3**). V prípade vzorky **Ce-ox-1** na energiách 285,9 eV a 286,6 eV. A ako u vzorky **Ce-ox-3**, tak aj na ostatných oxidovaných vrstvách dochádza k tvorbe CO už pri teplote 150 K (na rozdiel od Pt(111), kde k tvorbe dochádzalo až pri 230 K).

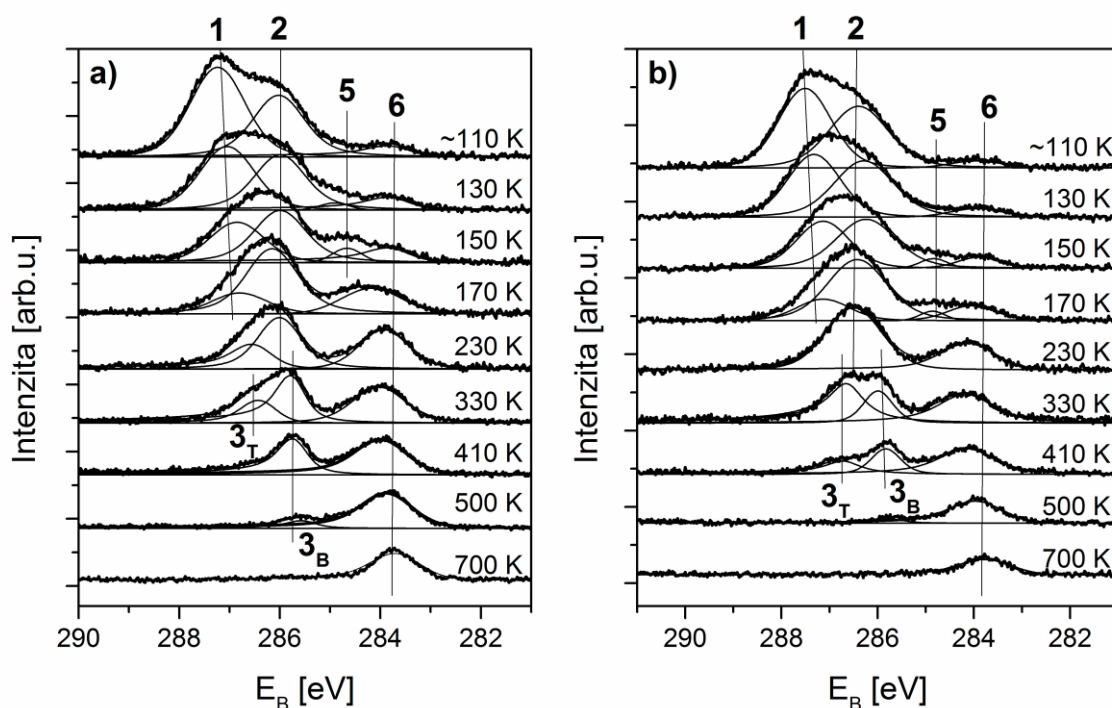
Na oxidovaných vzorkách, podobne ako v prípade hrubej vrstvy oxidu céru, sa vyskytuje stav pripísaný mravčanu HCOO (stav **4**). Mierny vplyv na jeho intenzitu a polohu má aj množstvo CeO_x . Od hodnoty väzbovej energie ~288,8 eV, na ktorej ho pozorujeme v prípade vzorky **Ce-ox-1** sa v prípade **Ce-ox-2** a **Ce-ox-3** posunie na hodnotu ~289 eV. Taktiež jeho intenzita je mierne vyššia u vzoriek s väčšími množstvami oxidu céru.

Stav **5**, na energii ~284,5 eV, pripísaný skupinám CH_xO sa najvýraznejšie vyskytuje na vzorke **Ce-ox-2** pri teplote ~130 K. Toto nasvedčuje prítomnosti väčšieho počtu miest s nižšou koordináciou (napríklad rozhranie CeO_x a platiny), kde by boli tieto skupiny silnejšie viazané.

Takisto ako v prípade Pt(111), aj u oxidovaných vzoriek spolu so vznikom CO pribúda aj stav **6** na väzbovej energii 283,4 eV (**Ce-ox-1**), 283,5 eV (**Ce-ox-2**) a 283,8 eV (**Ce-ox-3**), ktorý interpretujeme ako grafitický, prípadne karbidický uhlík. Tento uhlík, tvoriaci sa súčasne s CO, vzniká zrejme jeho čiastočnou disociáciou. Fakt, že intenzity tohto stavu uhlíka na systémoch $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ sú oproti intenzite na čistej platine vyššie napovedá, že na inverzných systémoch sa nachádza viac miest, kde by mohlo dochádzať k disociácii (napríklad už spomínané rozhranie platiny a oxidu céru, prípadne miesta s nízkou koordináciou na povrchu oxidu céru, kyslíkové vakancie, ..). Tento dohad podporuje aj fakt, že intenzita stavu uhlíka je najvyššia v prípade vzorky s množstvom CeO_x 1,2 Å, teda stredné množstvo. V prípade vzorky **Ce-ox-3** je už zrejme väčšina povrchu pokrytá oxidom céru a teda obsahuje relatívne menej rozhrania, na ktorom by dochádzalo k disociácii.

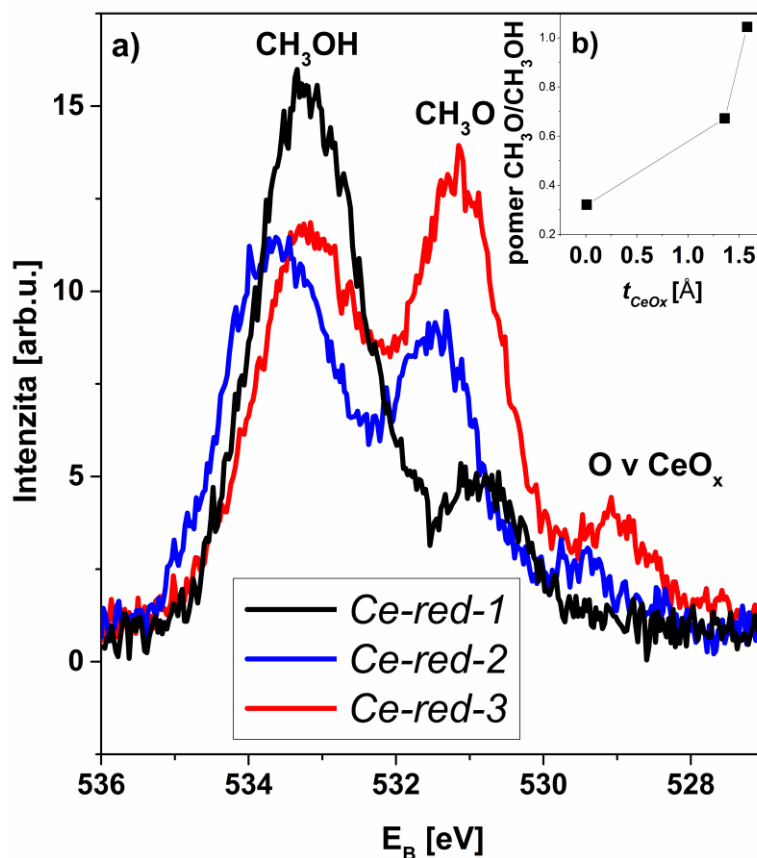
Následne sa budeme venovať vzorkám redukovaným. Na Obr. 7.16 sú vynesené SRPES C 1s spektrá vzoriek **Ce-red-1** a **Ce-red-2** s hrúbkami CeO_x t_{CeO_x}

$\sim 0,01 \text{ \AA}$ a $t_{\text{CeO}_x} \sim 1,36 \text{ \AA}$. Ako bolo ukázané v predchádzajúcej časti, na redukovaných vzorkách dochádza k výraznému rozkladu metanolu už po adsorpcii pri teplote $\sim 110 \text{ K}$. Podobný vývoj pri dekompozícii bol zaznamenaný na všetkých redukovaných vzorkách. V $\text{C } 1s$ spektrách sa tento rozklad prejavuje rozšírením píkov prislúchajúcim metanolu oproti vzorkám oxidovaným (spektrum po adsorpcii). Navyše, je zrejmá prítomnosť viacerých stavov.



Obrázok 7.16: $\text{C } 1s$ SRPES spektrá po adsorpcii 5 L CH_3OH a následnom ohreve na vzorkách $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$: a) **Ce-red-1** ($t_{\text{CeO}_x} \sim 0,01 \text{ \AA}$), b) **Ce-red-2** ($t_{\text{CeO}_x} \sim 1,36 \text{ \AA}$) (popis vzoriek vid' tabuľka 7.3).

Z porovnania $\text{C } 1s$ s $\text{O } 1s$ spektrami (Obr. 7.13 b), 7.14 b) a Obr. 7.16) usudzujeme, že spektrum $\text{C } 1s$ je po adsorpcii metanolu tvorené zložkou CH_3OH na vyššej väzbovej energii a zložkou CH_3O na nižšej väzbovej energii. Na obrázku 7.17 sú vynesené $\text{O } 1s$ spektrá všetkých troch redukovaných vzoriek po adsorpcii metanolu. Z porovnania pomerov intenzít stavov $\text{O } 1s$ prislúchajúcim metoxy skupinám k intenzitám pík zodpovedajúcim metanolu u jednotlivých vzoriek (Obr. 7.17, vložený graf) je zrejmé, že miera rozkladu metanolu po adsorpcii závisí na množstve CeO_x . S rastúcim množstvom vrstvy oxidu céru dochádza k intenzívnejšej dehydrogenácii a tvorbe CH_3O už po adsorpcii metanolu.



Obrázok 7.17: a) O 1s SRPES spektrá redukovaných vzoriek po adsorpcii 5 L metanolu pri ~ 110 K, b) vložený graf zobrazuje pomer intenzít stavov CH₃O ku CH₃OH v O 1s spektrách vynesných v a).

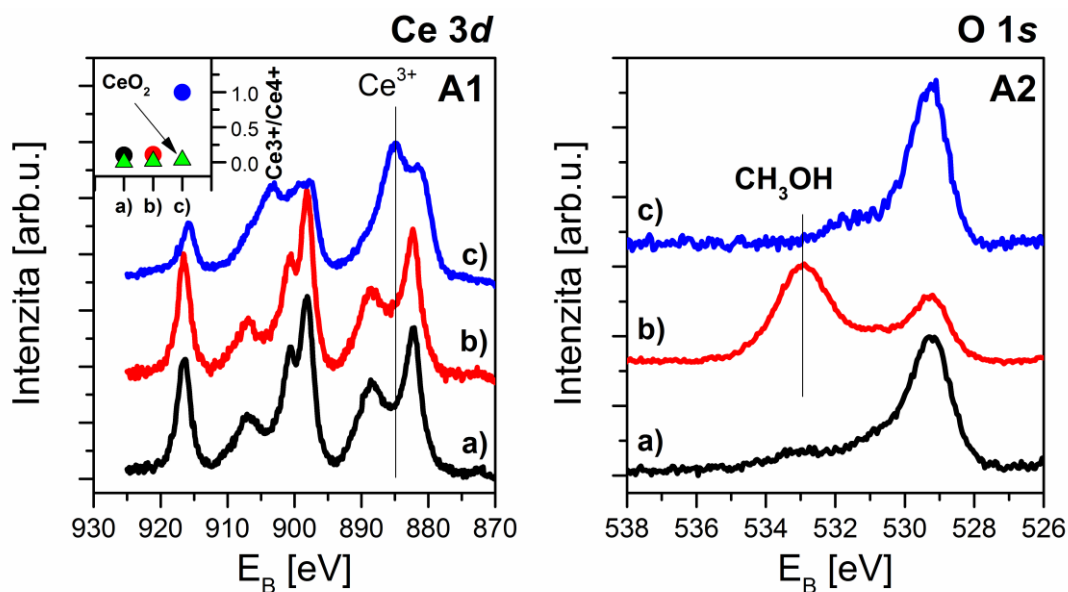
Ďalší vývoj rozkladu metanolu na vzorkách s rôznymi množstvami CeO_x sa výrazne nelíši. Pri ohreve do ~ 170 K intenzita hlavného píku C 1s podstatne neklesá. Až do teploty ~ 330 K má tento pík jednoduchý tvar, pri ohreve na 330 K je možné rozoznať prítomnosť viacerých zložiek. Tieto zodpovedajú pravdepodobne stavom CO, adsorbovaným na platine.

Po ohreve na 700 K zostáva na všetkých vzorkách uhlík. Najväčšie množstvo uhlíka je síce prítomné na vzorke s najmenším množstvom oxidu céru, **Ce-red-1**, zjavná závislosť kontaminácie uhlíkom na množstve oxidu céru však nebola v prípade redukovaných vzoriek potvrdená.

7.2.2.2.d Vplyv adsorpcie a dekompozície metanolu na oxidačný stav vrstvy CeO_x

Vplyv adsorpcie a dekompozície metanolu na oxidačný stav oxidovaných a redukovaných vrstiev $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ bol sledovaný pomocou metód XPS a RPES. Každá z týchto metód má odlišnú povrchovú citlivosť, ich spojením získavame o vrstve komplexnejšie informácie.

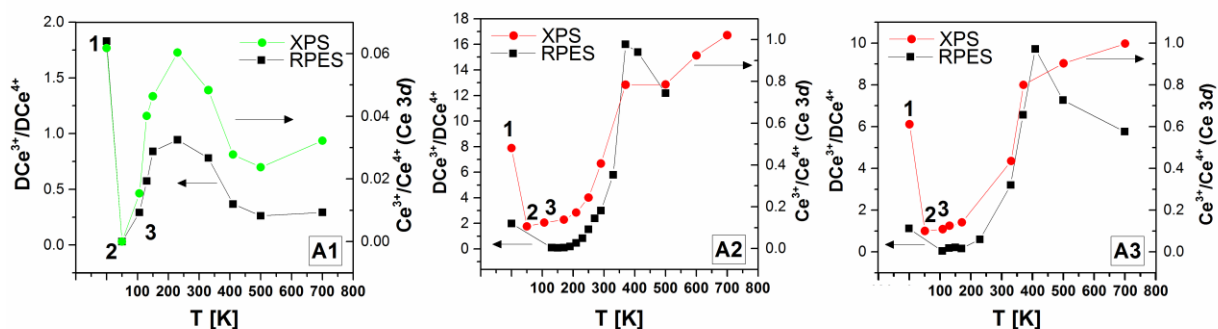
Je známe, že metanol pôsobí na oxid céru ako redukčné činidlo [94, 95, 97]. Po jeho adsorpcii na povrch dochádza k disociácii na CH_3O^- (metoxy) a H^- a následne k nahradeniu väzby céru a kyslíka väzbou céru s metoxy skupinou. Interakciou vodíka s kyslíkom z oxidu céru vznikajú hydroxylové skupiny a voda. K najvýraznejšej redukcii dochádza pri následnom ohreve vzorky, ktorý spôsobí desorpciu vody, rozklad metoxy skupiny na ďalšie medziprodukty a podporí difúziu kyslíka z objemu CeO_x vrstvy na povrch [97]. Vplyv metanolu budeme najprv sledovať na oxidovaných vzorkách $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$. Na obrázku 7.18 sú vynesené $\text{Ce } 3d$ (A1, vľavo) a $\text{O } 1s$ (A2, vpravo) XPS spektrá oxidovanej vzorky **Ce-ox-3** v stave pred adsorpciou (a), po adsorpcii (b) metanolu a po následnom ohreve na 700 K (c). Jednotlivé spektrá sú po odčítaní pozadia a sú normované na konštantnú plochu. Z predložených spektier nie je zrejma výrazná redukcia vrstvy oxidu céru po adsorpcii metanolu. Toto potvrdzuje aj pomer stavov $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ získaných rozkladom $\text{Ce } 3d$ spektra (vložený graf v Obr. 7.18, A1). Pre porovnanie sú vo vloženom grafe vynesené taktiež hodnoty $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ zo vzorky $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ s hrubou vrstvou oxidu céru (v grafe ako zelené trojuholníky). V $\text{O } 1s$ spektre (Obr. 7.18, A2, b)) je adsorpcia metanolu sprevádzaná prítomnosťou stavu na väzbovej energii ~ 533 eV. Ako už bolo spomenuté, pokles intenzity píku patriacemu mriežkovému kyslíku vo vrstve CeO_x je spôsobené utlmením signálu podložky vrstvou metanolu. Po desorpcii metanolu ohrevom na 700 K dochádza k výraznej redukcii vrstvy (Obr. 7.18, A1, c)), ako usudzujeme zo značného nárastu stavov Ce^{3+} v $\text{Ce } 3d$ spektre. V prípade hrubej vrstvy CeO_2 však výraznú redukcii nepozorujeme (Obr. 7.18, A1, vložený obrázok). Po ohreve na túto teplotu sa už metanol ani jeho medziprodukty na povrchu nenachádzajú, ako je zrejme z $\text{O } 1s$ spektra (Obr. 7.18, A2, c)), v ktorom opäť dominuje pík zodpovedajúci mriežkovému kyslíku v CeO_x .



Obrázok 7.18: Ce 3d (A1) a O 1s (A2) XPS spektrá vzorky **Ce-ox-3**: a) pred adsorpciou CH₃OH, b) po adsorpcii CH₃OH, d) po následnom ohreve na 700 K. Vložený obrázok v grafe A1 – pomer stavov Ce³⁺/Ce⁴⁺ získaných z fitov Ce 3d spektier vynesenej v grafe A1 (zelené trojuholníky zobrazujú hodnoty týchto pomerov z referenčnej vzorky CeO₂/Pt(111)).

Proces redukcie CeO_x pri desorpcii metanolu zobrazuje detailne obrázok 7.19. V ňom sú vynesené závislosti pomerov rezonančného zosilnenia DCe³⁺/DCe⁴⁺ (získané metódou RPES) a pomerov stavov Ce³⁺/Ce⁴⁺ získaných z fitov Ce 3d XPS spektier z oxidovaných vzoriek CeO₂/Pt(111), **Ce-ox-2** a **Ce-ox-3** od teploty po adsorpcii metanolu a pri následnom ohreve. U vzorky **Ce-ox-1** nebolo možné určiť pomery DCe³⁺/DCe⁴⁺ (ako aj pri niektorých teplotách v prípade vzoriek **Ce-ox-2** a **Ce-ox-3**) kvôli tomu, že intenzita na energii 115 eV (mimo rezonanciu) bola rovnaká alebo vyššia ako intenzita na energiách 121,4 eV a 124,8 eV (v rezonancii). U najmenšieho množstva oxidu céru je spektrum ovplyvnené signálom z valenčného pásu platiny (najmä pri väzbových energiách v rozmedzí 1-2,5 eV).

U vzorky CeO₂/Pt(111) (Obr. 7.19, graf A) ukazujú obe metódy, XPS aj RPES, v rozmedzí 110 K až 230 K zvyšovanie intenzity stavov Ce³⁺. Nad 230 K dochádza k opätovnému poklesu týchto stavov až do teploty 500 K. Nad 500 K zaznamenávame u pomeru Ce³⁺/Ce⁴⁺ ďalší mierny nárast, zatiaľ čo pomer

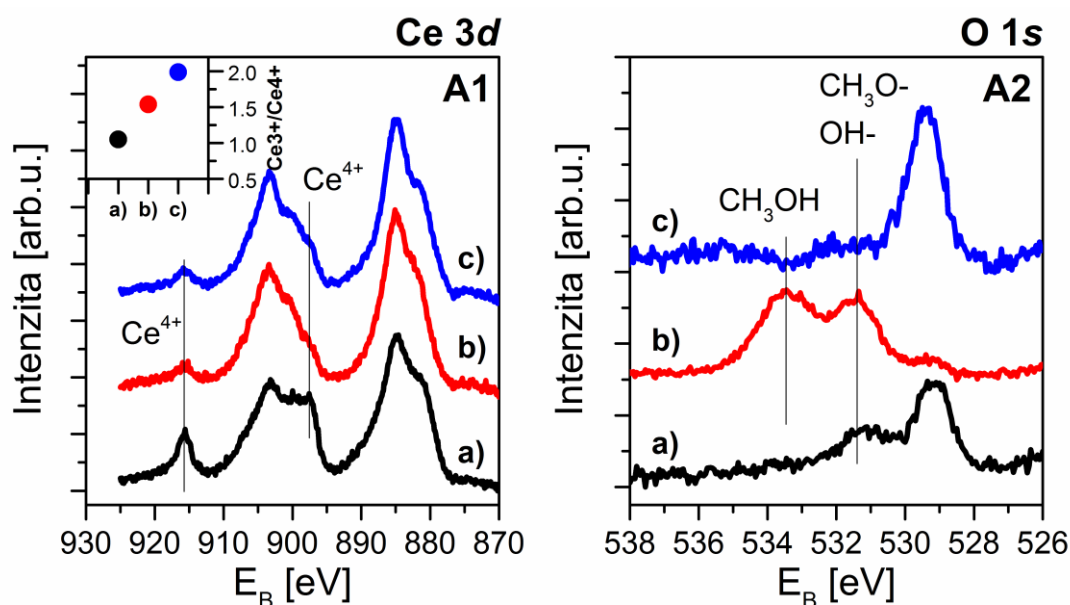


Obrázok 7.20: Závislosti pomerov rezonančného zosilnenia DCe^{3+}/DCe^{4+} , metóda RPES (ľavé stupnice) a pomerov zložiek Ce^{3+}/Ce^{4+} , metóda XPS (pravé stupnice) na teplote zo vzoriek: $CeO_2/Pt(111)$ (A1), ***Ce-ox-2*** (A2) a ***Ce-ox-3*** (A3). Body v grafe označené ako 1 a 2 sú hodnoty po depozícii CeO_x (ozn. ako 1) a po ohreve na 700 K v kyslíku (ozn. ako 2). Hodnota označená ako 3 je po adsorpcii 5 L metanolu.

DCe^{3+}/DCe^{4+} sa už výrazne nemení. Tento vývoj zodpovedá výsledkom na systéme $CeO_2(111)/Cu(111)$ [95]. Zvýšenie stavov Ce^{3+} nad 110 K je spojené s disociáciou adsorbovanej molekuly CH_3OH . Dochádza k rozkladu na metoxy a vodík, ktorý podľa [154] spôsobí redukciu najbližšieho iónu Ce. Reoxidácia pozorovaná od teploty 230 K je v [95] vysvetlená interakciou mravčanu ($HCOO$) s kyslíkovými vakanciami. V našom prípade bola síce prítomnosť mravčanu taktiež zaznamenaná, v danom rozmedzí teplôt však nedochádza k výraznej zmene jeho intenzity. Medzi 150 K a 230 K dochádza k desorpcii metanolu (viditeľné na spektrách O 1s, Obr. 7.12), od 230 K klesá zložka prislúchajúca metoxy skupinám. Tento pokles zrejme v našom prípade súvisí s pozorovanou reoxidáciou. Následný nárast pomeru Ce^{3+}/Ce^{4+} získaného z XPS pri 700 K vysvetľujeme difúziou kyslíka z hlbších častí vrstvy CeO_2 na povrch pod vplyvom ohrevu.

V prípade vzoriek ***Ce-ox-2*** (Obr. 7.19, graf A2) a ***Ce-ox-3*** (Obr. 7.19, graf A3) sa priebehy závislostí DCe^{3+}/DCe^{4+} a Ce^{3+}/Ce^{4+} ($Ce\ 3d$) líšia od priebehov v grafe A. Navzájom sú však podobné. Do ~250 K sa v oboch prípadoch hodnoty výrazne nemenia. Nasleduje prudké zvýšenie stavov Ce^{3+} , dosahujúce maximum pri ~370 K. S ďalším ohrevom sa vývoj pomerov rozchádza. Zatiaľ čo výsledky z RPES ukazujú pokles, u dát z XPS sledujeme nárast stavov Ce^{3+} . Podobne ako v prípade vrstvy $CeO_2/Pt(111)$, interpretujeme tento vývoj ako difúziu kyslíka z CeO_x na povrch. Tvar závislostí oxidovaných vzoriek bude diskutovaný nižšie pri porovnaní s redukovanými vzorkami.

Na obrázku 7.20 sú analogicky s obrázkom 7.18 vynesené Ce 3d a O 1s spektrá vzorky redukovanej, **Ce-red-3**. V prípade redukovanej vzorky pozorujeme v spektre po adsorpcii znižovanie intenzity píkov prislúchajúcich stavom Ce^{4+} (Obr. 7.20, b)), dobre viditeľné na väzbových energiách ~915,7 eV a ~897,3 eV. V spektrách O 1s zároveň pozorujeme nielen prítomnosť adsorbovaného metanolu, ako u oxidovanej vzorky, ale aj medziprodukt, skupiny metoxy.



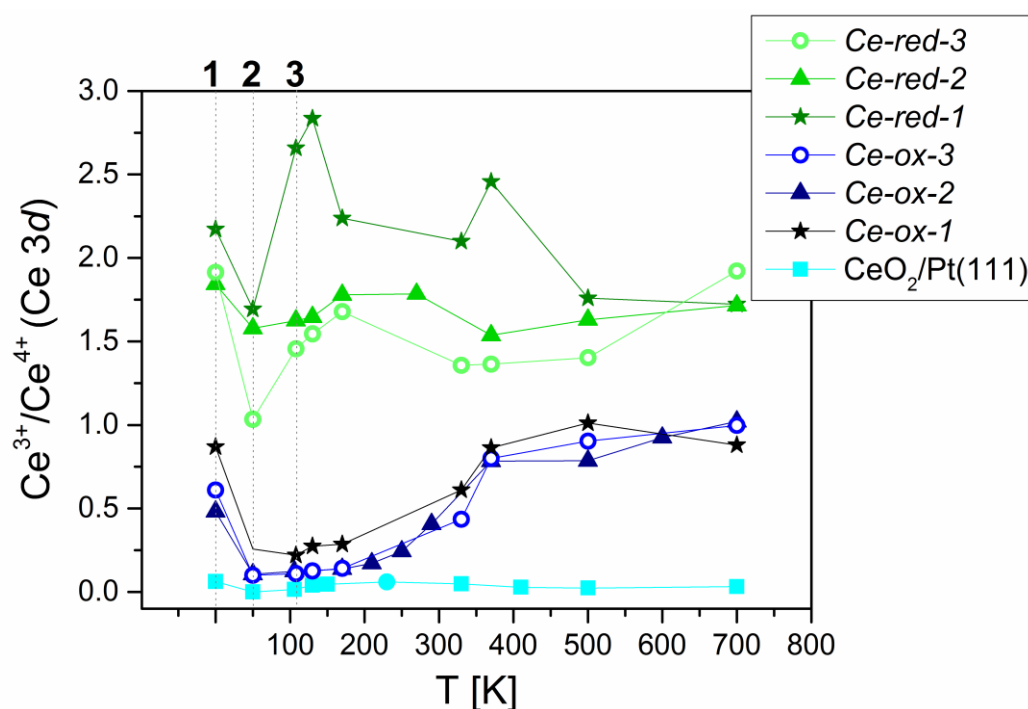
Obrázok 7.20: Ce 3d (A1) a O 1s (A2) XPS spektrá vzorky **Ce-red-3**: a) pred adsorpciou CH_3OH , b) po adsorpcii CH_3OH , c) po následnom ohreve na 700 K. Vložený obrázok v grafe A – pomer stavov $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ získaných z fitov Ce 3d spektier vynesенých v grafe A.

Po desorpcii na 700 K dochádza k ďalšiemu nárastu intenzity stavov Ce^{3+} (ako vidíme z pomeru vynesенom vo vloženom obrázku 7.20, A1, tvar spektra Ce 3d sa mení však len nepatrne.

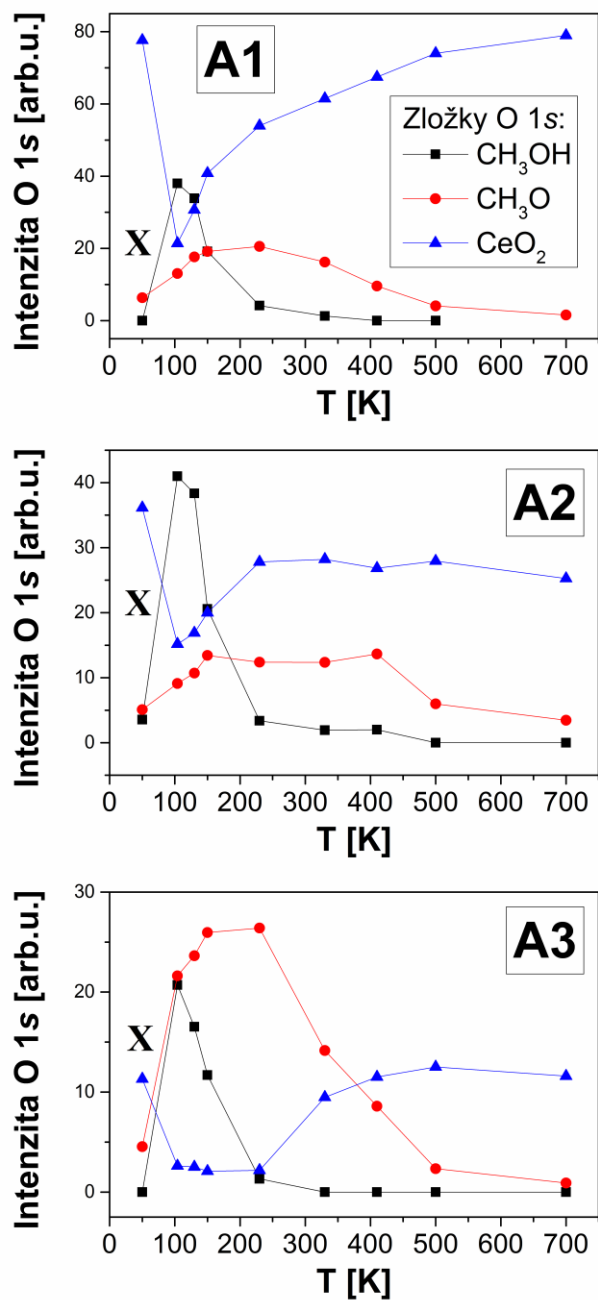
U redukovaných vzoriek nebolo možné určenie pomeru $\text{DCe}^{3+}/\text{DCe}^{4+}$ z RPES spektier kvôli prítomnosti príspevkov od platiny.

Na obrázku 7.21 sú porovnané pomery $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ získané z Ce 3d XPS spektier oxidovaných aj redukovaných vzoriek a vzorky $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$. Vývoj pomeru u oxidovaných vzoriek je pre všetky hrúbky podobný (ako sme videli už na Obr. 7.19). Hodnoty pomerov u vzoriek redukovaných (hlavne u vzorky s najmenšou hrúbkou CeO_x) sa od seba líšia výraznejšie. V ich prípade môže hrať úlohu väčšia neistota pri fitovaní jednotlivých vzoriek. Celkovo však sledujeme od 110 K do ~200 K pomerné

zvyšovanie stavov Ce^{3+} . Následne dochádza až do ~ 370 K k ich opätovnému poklesu. Ďalej pri ohreve na 500 až 700 K sa pomer mení len mierne (v prípade vzorky **Ce-red-3** rastie). Celkový trend pomeru $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ je u redukovaných vzoriek kvalitatívne podobný ako u hrubej vrstvy $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$. Ako už bolo spomínané, rozklad metanolu na metoxy skupiny a vodík má za následok redukciu vrstvy oxidu céru. Z vývoja C 1s SRPES spektier (Obr. 7.13, 7.16) zaznamenávame výraznejšiu dekompozícia metanolu v prípade redukovaných vzoriek. K rozkladu na týchto vzorkách dochádzalo dokonca už po adsorpcii pri 110 K.



Obrázok 7.21: Pomer $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (Ce 3d) z XPS spektier v závislosti na teplote pri adsorpcii a rozklade 5 L metanolu na oxidovaných a redukovaných vzorkách $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$. Body v grafe označené ako 1 a 2 sú hodnoty po depozícii CeO_x (ozn. ako 1) a po ohreve na 700 K (u oxidovaných vzoriek v kyslíku) (ozn. ako 2). Hodnota označená ako 3 je po adsorpcii 5 L metanolu.



Obrázok 7.22: Vývoj intenzít jednotlivých zložiek kyslíka O 1s po adsorpcii 5 L metanolu a následnom ohreve do 700 K na vzorkách: CeO₂/Pt(111) (A1), **Ce-ox-3** (A2) a **Ce-red-3** (A3). Bod označený ako X (50 K) predstavuje hodnoty pred adsorpciou metanolu.

Prítomnosť CH₃O skupín je dobre viditeľná hlavne na O 1s spektrách. Hodnoty intenzít jednotlivých zložiek z O 1s spektier vzoriek CeO₂/Pt(111), **Ce-ox-3** a **Ce-red-3** prezentovaných na Obr. 7.12, b) a Obr. 7.14 sú vynesené na Obr. 7.22. Redukovaná vzorka z grafu A3 (**Ce-red-3**) vykazuje približne dva krát viac metoxy

skupín ako vzorka oxidovaná (graf A2). Taktiež u vzorky CeO_2 zaznamenávame výraznejšiu tvorbu metoxy (pri približne rovnakej hodnote adsorbovaného metanolu) ako u vzorky **Ce-ox-3**. Pravdepodobne sa aj na hrubej vrstve CeO_2 nachádza dostatočné množstvo kyslíkových vakácií, prípadne defektov a miest, kde ľahšie dochádza k rozklad metanolu na metoxy.

Predložené výsledky naznačujú, že miera dekompozície metanolu po adsorpcii, množstvo prítomných metoxy skupín a tým pádom adsorbovaného vodíka súvisí s oxidačným stavom oxidu céru.

7.2.3 Zhrnutie

V predchádzajúcej podkapitole bola sledovaná desorpcia a rozklad metanolu na povrchoch čistej $\text{Pt}(111)$, hrubšej vrstvy $\text{CeO}_2(111)/\text{Pt}(111)$ a inverzných systémoch $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ pri ohreve od 110 K do 700 K. U inverzných systémov sme sa v prvom rade zaoberali vplyvom charakteru oxidu céru na proces dekompozície metanolu. Boli porovnávané vrstvy pripravené v kyslíku a bez neho. Následne bol uvažovaný aj vplyv množstva oxidu céru.

Rozklad metanolu sme sledovali prostredníctvom zmien v C 1s a O 1s SRPES spektrách spomínaných vzoriek. V prípade $\text{Pt}(111)$ prebieha rozklad metanolu v súlade s už známym mechanizmom. Adsorbovaná multivrstva metanolu s ohrevom postupne desorbuje a pri 150 K zostáva na povrchu monovrstva. Táto sa nad 180 K rýchlo rozkladá a na 230 K pozorujeme ako produkt dehydrogenácie adsorbované CO. K rozkladu dochádza prostredníctvom štiepenia väzby O-H a následnej dehydrogenácie metoxy skupiny na CO. Na čistom povrchu platiny nebola zaznamenaná tvorba stabilných medziproduktov. Mechanizmus rozkladu metanolu na platine prostredníctvom tvorby metoxy skupín bol navrhnutý v publikácii [155]. Podľa tejto publikácie vznikajú metoxy skupiny pri 125 K a nad 150 K dochádza k ich rapídному rozkladu. Výsledky teoretických štúdií rozkladu metanolu na čistej platine tiež ukazujú, že medziprodukty ako metoxy, formaldehyd (HCHO) či formyl (HCO), majú veľmi nízku energetickú bariéru voči rozkladu a preto je ťažké pomocou experimentálnych techník zaznamenať ich tvorbu. V našom prípade taktiež neboli medziprodukty pri dekompozícii metanolu na čistej $\text{Pt}(111)$ pozorované. K čiastočnému rozkladu CH_3OH však dochádza, ako dokazuje prítomnosť koncového produktu CO.

Oxid céru bol deponovaný v hrubej vrstve ($t_{\text{CeO}_2} \sim 25 \text{ \AA}$) na povrch Pt(111) z dôvodu minimalizácie vplyvu podložky na proces rozkladu metanolu. Pozorované výsledky čiastočne zodpovedajú výsledkom dekompozície metanolu na systémoch $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ [97] a $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ [95]. Vrstva CH_3OH pod vplyvom ohrevu sčasti desorbuje, zároveň zaznamenávame tvorbu metoxy skupiny. V článku [97] sledovali na povrchu oxidu céru pri dekompozícii metanolu len jediný medziprodukt, metoxy skupiny (CH_3O). Vznik CO nebol v tejto publikácii pozorovaný a ani my sme jeho prítomnosť v predkladanej práci s istotou nepreukázali. Tvorbe CO by nasvedčoval azda len posun píku k nižším väzbovým energiám a fakt, že väčšina tohto stavu mizne pri ohreve na 500 K (ako v prípade [94]) a nezotrváva na povrchu až do 600 K ako u [97]. Podobne ako v [94,95], pozorujeme okrem hlavnej rozkladovej cesty ešte ďalšiu, pri ktorej sa reakciou metanolu s kyslíkom z oxidu céru tvorí mravčan HCOO . Na rozdiel od citovaných prác, kde bol na povrchu $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ aj $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ vznik mravčanu pozorovaný po ohreve na 300 K, v rámci našich experimentov vzniká už pri 150 K.

Na vzorke CeO_2 bol v našom prípade ďalej zaznamenaný vznik zložky na energii $\sim 285 \text{ eV}$. Na čistom oxide céru sa táto zložka nevyskytovala [95, 97], v prípade céroxidu s prítomnosťou platiny $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ [94] boli podobné stavy na energiách $\sim 285,3 \text{ eV}$ a $\sim 284,5 \text{ eV}$ priradené formylovým skupinám (HCO) vznikajúcim dehydrogenáciou metylovej skupiny metanolu. Prítomnosť HCO na mierne odlišných energiách môže byť v našom prípade spôsobená adsorpciou na rôznych adsorpčných stavoch.

Na rozdiel od platiny, metoxy skupiny sú na povrchu CeO_2 viazané silnejšie, čo podporí tvorbu a stabilitu ďalších medziproduktov, akými sú napríklad HCO a HCOO [95]. Toto sa potvrdzuje aj v našom prípade. Predpokladáme taktiež účasť oxidu céru pri oxidácii CH_xO skupín na HCOO .

Predložené výsledky rozkladu metanolu na $\text{CeO}_2(111)/\text{Pt}(111)$ vykazujú isté rozdiely oproti systémom, kde bola vrstva oxidu céru deponovaná na podložky iných kovov (Ru , Cu). Príčina týchto rozdielov môže spočívať v odlišných štruktúrnych vlastnostiach vrstvy oxidu céru (prítomnosť rôznych domén, schodov, defektov, ..), nanesej na povrchy rozdielnych kovov. Tieto vlastnosti môžu ovplyvniť charakter interakcie s adsorbátmi, napr. spôsob rozpadu väzieb pri ohreve, ako aj teplotnú stabilitu medziproduktov.

Celkový vývoj rozkladu metanolu na inverzných systémoch $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ je podobný procesu rozkladu ako na $\text{Pt}(111)$, tak aj na referenčnej vrstve oxidu céru. Oba typy systémov (oxidovaný i redukovaný) však prejavuje aj isté odlišnosti.

Proces rozkladu metanolu má v prípade oxidovanej vzorky $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ podobný charakter ako pri rozklade na čistej $\text{Pt}(111)$. Metanol rýchlo dehydrogenuje na CO (prítomné sú oba stavy CO_T aj CO_B). Na rozdiel od platiny však v tomto prípade dominuje stav CO_B . Úlohu bude u inverzného systému hrať pravdepodobne rozhranie oxidu céru a platiny, ako miesto vhodné k tvorbe CO v stave „bridge“. Ďalším rozdielom je aj teplota tvorby CO, 150 K, čo je o ~ 80 K nižšie ako u $\text{Pt}(111)$. Metoxy skupiny boli na oxidovaných vzorkách zaznamenané v minimálnom množstve.

Podobne ako na hrubej vrstve oxidu céru, aj na tenšej oxidovanej vrstve pozorujeme tvorbu mravčanu HCOO . Fakt, že na tvorbe tohto medziproduktu sa podieľa kyslík z oxidu céru, podporujú aj výsledky z redukovanej vrstvy, kde nebola tvorba HCOO zaznamenaná.

Na redukovanej vrstve oxidu céru je už po adsorpcii na 110 K zaznamenaný rozklad metanolu. Tento je zrejmy hlavne z $\text{O } 1s$ spektra, kde pozorujeme prítomnosť metoxy skupiny s intenzitou vyššou ako intenzita metanolovej zložky (v prípade najväčšieho množstva CeO_x). Výsledky meraní ďalej naznačujú, že miera rozkladu metanolu na metoxy rastie s množstvom oxidu céru na povrchu platiny. Následný rozklad pri ohreve na redukovaných vzorkách je oproti ostatným prípadom pomalší. K tvorbe CO (pík $\text{C } 1s$ nadobúda dvojité charakter) dochádza až pri ~ 330 K.

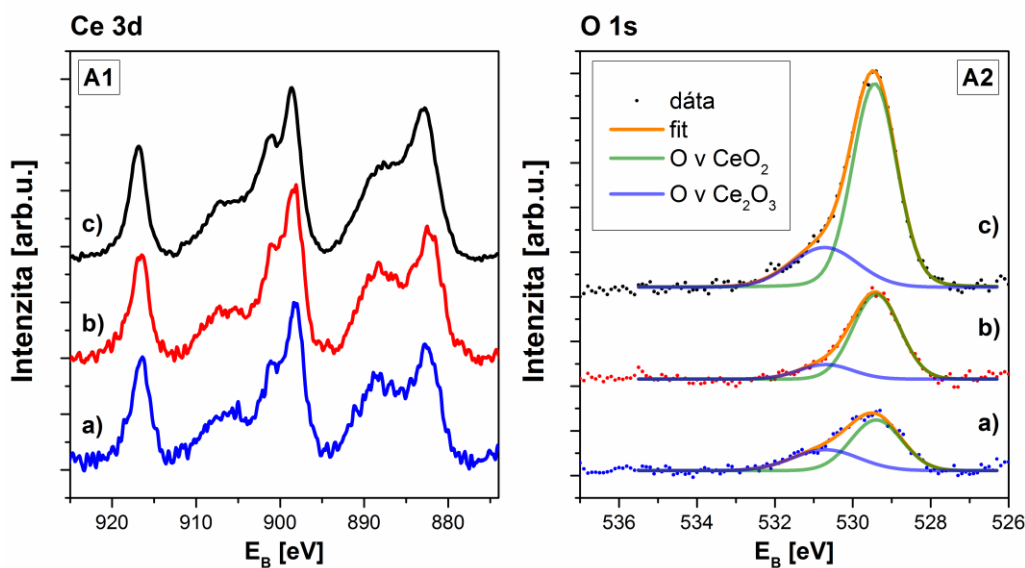
U väčšiny vzoriek (okrem CeO_2) pozorujeme s ohrevom postupnú tvorbu stavu uhlíka (grafitický, prípadne karbidický). V prípade platiny k nej dochádza so vznikom CO, pri 230 K, pravdepodobne jeho disociáciou. Taktiež u oxidovaných inverzných systémov uhlík pozorujeme spolu s CO, pri 150 K. Na redukovaných vzorkách, kde rozklad prebieha pomalšie, je výraznejší tento stav uhlíka viditeľný až pri teplotách 170-230 K. K rozdielom dochádza po ohreve vzoriek na 700 K. V prípade platiny, ako je známe aj z literatúry, uhlík na povrchu pretrváva. Taktiež u redukovaných vzoriek nedochádza po ohreve k jeho odstráneniu. U vzoriek oxidovaných sa však medzi teplotami 500 a 700 K uhlík stráca. K jeho vymiznutiu dochádza dokonca aj na vzorke s najmenším množstvom oxidu céru ***Ce-ox-1*** ($0,8 \text{ \AA}$). Domnievame sa teda, že v prípade oxidovaných vzoriek rekombinuje uhlík, prítomný

na povrchu, s kyslíkom z oxidu céru za vzniku CO. CO pri tejto teplote následne desorbuje z povrchu. Zároveň sledujeme redukciu oxidu céru.

7.3 Adsorpcia a dekompozícia CH₃OH na inverznom systéme CeO_x/Pt(111) sledované metódou TDS

7.3.1 Charakterizácia vzoriek CeO_x/Pt(111) použitých pri adsorpčných a desorpčných experimentoch

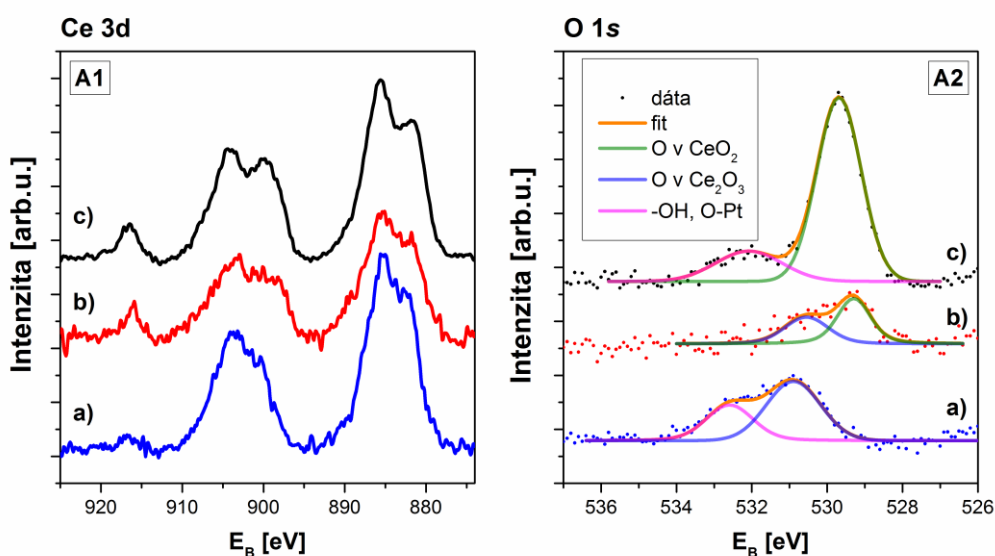
Experimenty s adsorpciou a dekompozíciou metanolu boli vykonané na vzorkách **A**, **B**, **C** (príprava popísaná v podkapitole 7.1). Pred adsorpciou metanolu bola každá z týchto vzoriek pripravená v oxidovanej a redukovanej forme. Vzorky boli oxidované ohrevom v kyslíku ($p_{O_2} \sim 1,1 \cdot 10^{-4}$ Pa, $T \sim 630$ K) po dobu ~ 30 min. Aby sme dosiahli čo najväčší stupeň oxidácie u všetkých vzoriek, bola vzorka **C** ešte raz ohrievaná pri $p_{O_2} \sim 1,6 \cdot 10^{-4}$ Pa, pri teplote ~ 630 K po dobu ~ 30 min. Redukovaná forma vzoriek bola dosiahnutá ohrevom pri teplote ~ 630 K po dobu ~ 10 min.



Obrázok 7.23: Ce 3d (A1) a O 1s (A2) XPS spektrá oxidovaných vzoriek CeO_x/Pt(111) s hrúbkami oxidu céru: a) 1,3 Å, b) 2,6 Å, c) 4,2 Å. (Ce 3d spektrá sú normované na konštantnú plochu a všetky sú kvôli prehľadnosti voči sebe posunuté). Vo vloženom grafe sú pre jednotlivé vzorky vynesené pomery plôch píkov O 1s ku Ce 3d.

Na obrázku 7.23 sú vynesené spektrá Ce 3d a O 1s vzoriek po ohreve v kyslíku. Po ohreve v O₂ dochádza k ich oxidácii (viditeľné na zvýšení stavu Ce⁴⁺ 4f⁰ na energii ~916,6 eV a znížení stavu Ce³⁺ 4f¹ na energii ~885 eV v Ce 3d spektre, graf A1 na Obr. 7.23, oproti spektrám po depozícii céru, viď Obr. 7.1). U vzoriek **A** a **B** pozorujeme po oxidácii navzájom podobný stav oxidu céru, vzorka **C** s najväčším množstvom CeO_x však vykazuje nižšiu mieru oxidácie (podľa tvaru Ce 3d spektra). Schopnosť oxidácie vrstvy teda závisí na jej hrúbke. Podľa [134] u vrstiev s hrúbkou ~4 ML dochádza k neúplnej oxidácii kvôli tomu, že vytvorená oxidová vrstva sa na povrchu správa ako pasivačná vrstva.

V spektrách O 1s všetkých oxidovaných vzoriek je prítomný stav na energii ~529,4 eV (Obr. 7.23, A2) patriaci mriežkovému kyslíku v oxide céru. Jeho intenzita sa s množstvom oxidu céru na vzorke zvyšuje. V spektrách je prítomný taktiež ďalší stav na energii ~530,6 eV s výrazne nižšou intenzitou ako hlavný pík kyslíku. Stav na podobnej energii bol pozorovaný aj v [134], kde ho pripísali atomárnemu kyslíku na povrchu oxidovanej vrstvy. Ďalšou možnosťou je prítomnosť –OH skupín alebo kyslíka vo väzbe s Ce³⁺ [95, 132, 133].



Obrázok 7.24: Ce 3d (A1) a O 1s (A2) XPS spektrá vzoriek CeO_x/Pt(111) redukovaných ohrevom s hrúbkami oxidu céru: a) 1,3 Å, b) 2,6 Å, c) 4,2 Å. (Ce 3d spektrá sú normované na konštantnú plochu a všetky spektrá sú kvôli prehľadnosti voči sebe posunuté).

Následne môžeme na obrázku 7.24 vidieť spektrá Ce 3d a O 1s redukovaných vzoriek CeO_x/Pt(111) po ohreve na 630 K bez prítomnosti kyslíka. Spektrá Ce 3d

(Obr. 7.24, A1) majú vo všetkých troch prípadoch podobný tvar s prevládajúcim zastúpením stavov Ce^{3+} . So zvyšujúcim sa množstvom CeO_x na povrchu platiny však mierne rastie intenzita stavu $\text{Ce}^{4+} 4f^0$ na energii $\sim 916,6$ eV. Tomu zodpovedajú príslušné O 1s spektrá (Obr. 7.24, A2), kde zároveň pozorujeme nárast stavu prislúchajúcemu hlavnému mriežkovému kyslíku ($\sim 529,3$ a $529,6$ eV).

7.3.2 Adsorpcia a dekompozícia CH_3OH

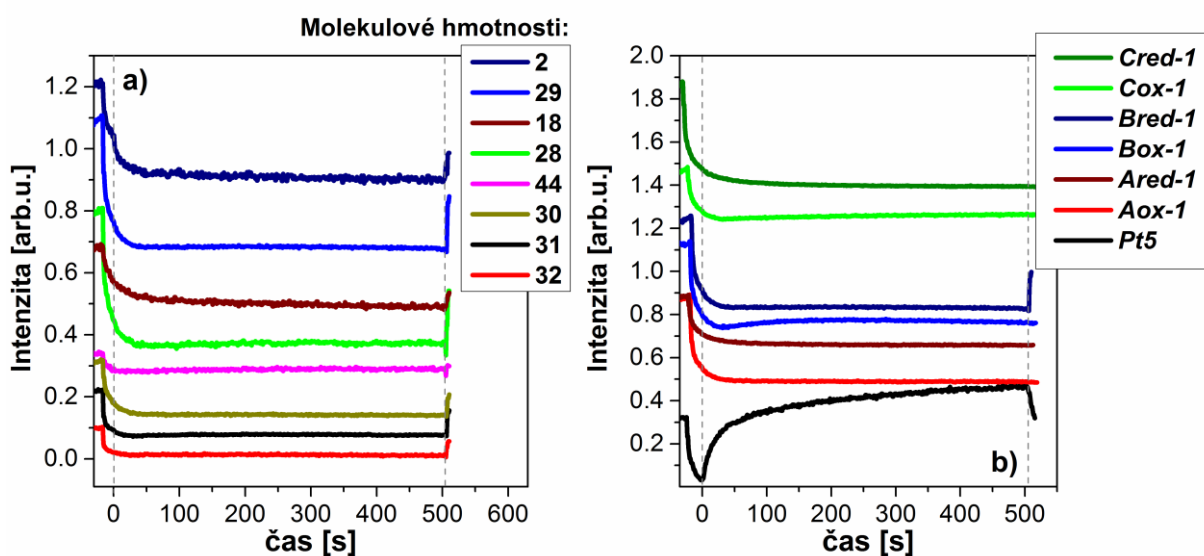
Pomocou metódy TDS boli na povrchoch vzoriek $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ s rôznym množstvom oxidu céru vykonané experimenty s adsorpciou a následným rozkladom metanolu. Metanol bol na povrch vzoriek adsorbovaný za nízkych teplôt (~ 110 K) v množstve 5 L, v prípade Pt(111) aj 60 L. Následne po adsorpcii boli vzorky ohrievané do 610 K ($\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$) a 770 K (Pt(111)), zároveň boli zaznamenávané termodesorpčné spektrá. Po každom experimentálnom kroku boli na daných vzorkách merané XPS spektrá. Adsorpcia bola opakovaná v dvoch cykloch.

Tabuľka 7.6: Prehľad a označenie vzoriek, na ktorých boli vykonané adsorpčné a desorpčné experimenty s CH_3OH , prezentované v tejto podkapitole.

Vzorka	Hrúbka CeO_x vrstvy [Å]	Stav oxidu céru (ox-oxidovaný, red-redukovaný)	Množstvo CH_3OH [L]	Počet cyklov	Označenie cyklu
<i>Pt</i>	0	-	5	1	<i>Pt5</i>
		-	60	1	<i>Pt60</i>
<i>A</i>	1,3	ox	5	2	<i>Aox-1, Aox-2</i>
		red		2	<i>Ared-1, Ared-2</i>
<i>B</i>	2,6	ox	5	2	<i>Box-1, Box-2</i>
		red		2	<i>Bred-1, Bred-2</i>
<i>C</i>	4,2	ox	5	2	<i>Cox-1, Cox-2</i>
		red		2	<i>Cred-1, Cred-2</i>

Detaily použitých oxidovaných a redukovaných vzoriek *A*, *B* a *C*, ich označenie a zoznam vykonaných adsorpcií je možné nájsť v tabuľke 7.6. V ďalšom texte budú jednotlivé adsorpčné cykly označované podľa tejto tabuľky.

Na obrázku 7.25, a) je vynesené adsorpčné spektrum vzorky **Bred-1** pri adsorpcii metanolu (jednotlivé krivky sú voči sebe kvôli prehľadnosti posunuté). Ióny s molekulovými hmotnosťami 2, 18, 28, 29, 30, 31 a 44 sú fragmenty metanolu, vznikajúce rozkladom pri ionizácii v hmotnostnom spektrometri. Najintenzívnejší fragment prítomný v spektre metanolu má v našom prípade molekulovú hmotnosť 29. Po vystavení vzorky prúdu plynu (v grafe ozn. čiarkovanou čiarou) dochádza k poklesu intenzity signálu v prípade všetkých zobrazovaných hmotností. Tvar adsorpčných kriviek interpretujeme tak, že metanol adsorbuje na vzorke bez saturácie počas celého procesu adsorpcie. Toto naznačuje, že metanol adsorbuje na povrch v multivrstvách.

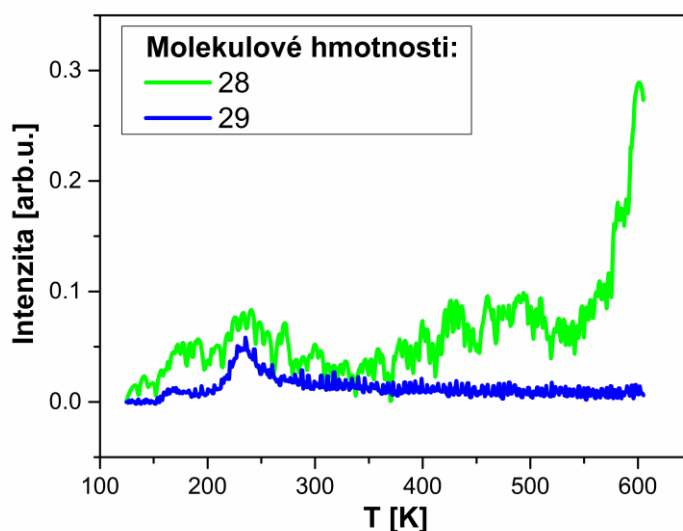


Obrázok 7.25: a) Adsorpčné spektrum pri prvej adsorpcii 5 L CH_3OH na $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ (vzorka **Bred-1**), b) vývoj intenzity signálu molekulovej hmotnosti 29 počas prvej adsorpcie 5 L CH_3OH na oxidovaných a redukovaných vzorkách $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ a vzorke $\text{Pt}(111)$. Jednotlivé spektrá sú voči sebe kvôli prehľadnosti posunuté. Čiarkované čiary v oboch grafoch vymedzujú dobu, po ktorú bola vzorka vystavená prúdu plynu.

V tvaroch adsorpčných kriviek jednotlivých vzoriek existujú isté odlišnosti. Obrázok 7.25, b) porovnáva adsorpčné krivky signálu molekulovej hmotnosti 29 zo vzoriek **A**, **B**, **C** (oxidovaných aj redukovaných) a **Pt** počas prvého adsorpčného cyklu. Najvýraznejší rozdiel pozorujeme medzi čistou platinou a vzorkami s vrstvou oxidu céru. Vyzerá, že na $\text{Pt}(111)$ dochádza k adsorpcii oveľa menšieho množstva metanolu, k saturácii dochádza po ~6 minútach, zatiaľ čo u ostatných vzoriek k tak

výraznej saturácii nedochádza. Mierne rozdiely pozorujeme aj medzi jednotlivými vzorkami $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$. Na niektorých oxidovaných vrstvách (**Box-1**, **Cox-1**) zaznamenávame slabé znaky saturácie.

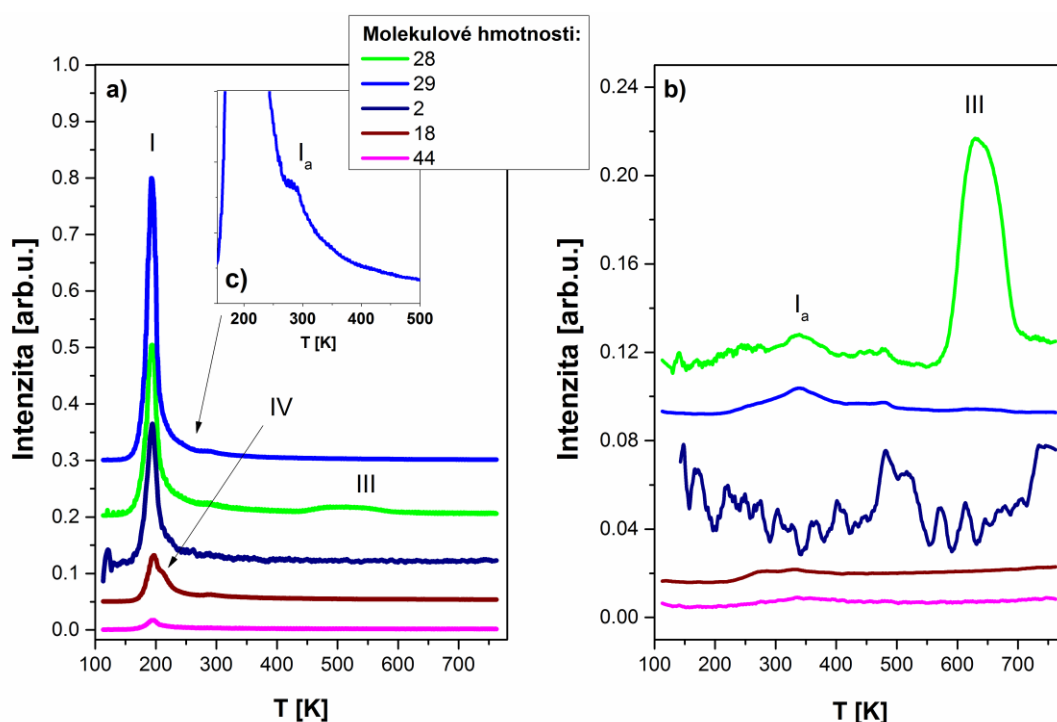
Doba chladnutia vzorky pred adsorpciou trvala približne 10-20 minút, je teda pravdepodobné, že za túto dobu adsorbujú na vzorku molekuly plynov zo zvyškovej atmosféry. Vykonali sme preto „slepý experiment“, pri ktorom bola vzorka chladená po dobu ~10 minút a následne bez adsorpcie plynu ohriata na 610 K. Termodesorpčné spektrum tohto „slepého experimentu“ môžeme vidieť na obrázku 7.26. Najintenzívnejšie desorbujúcimi boli zložky s hmotnosťami 28 a 29, pochádzajúce z predchádzajúcich adsorpčných experimentov (zostatky metanolu v zvyškovej atmosfére) a adsorbované na povrch pri chladnutí vzorky. Ich intenzita však bola oproti intenzite pri desorpčných experimentoch výrazne nižšia (2-3% z plochy signálu pri desorpcii metanolu).



Obrázok 7.26: Termodesorpčné spektrum získané detekciou častíc s molekulovými hmotnosťami 28 a 29 pri ohreve na 610 K bez predchádzajúcej adsorpcie (vzorka *Ared*).

Po adsorpcii pri nízkej teplote boli vzorky ohrievané na 770 K (čistá platina) a 610 K (vzorky $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$) a zároveň bolo zaznamenávané termodesorpčné spektrum. Na Obr. 7.27 sú zobrazené TDS spektrá Pt(111) po adsorpcii 60 L a 5 L CH_3OH . Krivky jednotlivých hmotností sú v grafoch voči sebe kvôli prehľadnosti posunuté.

V prípade množstva 60 L (Obr. 7.27, a)) pozorujeme v hmotnostnom spektre intenzívny desorpčný pík na teplote ~ 190 K (ozn. I). Tento zodpovedá desorpcii multivrstvy metanolu [87]. Súčasná prítomnosť desorpčných píkov hmotností zodpovedajúcich H_2 , CO, H_2O a CO_2 pri tejto teplote pochádza z rozkladu molekúl metanolu v hmotnostnom spektrometri. Málo intenzívny pík (I_a), ktorý sa vyskytuje pri ~ 290 K (Obr. 7.27, c)) zodpovedá desorpcii monovrstvy metanolu [87, 144]. V našom prípade sú však oba píky teplotne posunuté k vyšším hodnotám. Na vyšších teplotách zaznamenávame ako jediný produkt rozkladu metanolu CO (pík III). Jeho desorpcia sa prejavuje širokým desorpčným píkom v teplotnom rozmedzí od ~ 440 K do ~ 580 K. Tento zodpovedá výsledkom pri desorpcii metanolu na čistej Pt(111) [87], kde CO desorbovalo v dvoch stavoch s maximami pri 470 K a 540 K. V našom prípade však oproti citovanej literatúre nepozorujeme desorpciu H_2 . Podľa [87] by k desorpcii vodíku malo dochádzať pri teplote 360 K. Nepredpokladáme teda, že by vodík mohol pretrvávať na povrchu aj po ohreve na 770 K. Desorpčnému píku vody (ozn. IV) sa budeme venovať ďalej v texte.



Obrázok 7.27: Termodesorpčné spektrum vzorky Pt(111) po adsorpcii: a) 60 L a b) 5 L CH_3OH pri ~ 110 K, c) zväčšená časť spektra molekulovej hmotnosti 29. Krivky v grafoch sú voči sebe kvôli prehľadnosti posunuté.

Na Obr. 7.27, b) vidíme desorpčné spektrum po adsorpcii 5 L CH₃OH na vzorke Pt(111). Na rozdiel od väčšieho množstva metanolu, v tomto prípade nezaznamenávame až do teploty ~300 K výraznejšiu desorpciu. Toto pozorovanie zodpovedá adsorpčnej krivke metanolu na vzorke čistej platiny (Obr. 7.25, b)), na ktorej dochádza k saturácii metanolom už po pár minútach expozície. Desorpčný pík na teplote ~340 K (Obr. 7.27, b)) patrí pravdepodobne monovrstve, prípadne pozostatkom multivrstvy metanolu. V TDS spektre je prítomný jedine pík III zodpovedajúci desorpcii CO na teplote ~635 K. Jeho intenzita mierne nižšia ako v prípade **Pt60** (viď tabuľka 7.7). V prípade 5 L nebola opäť pozorovaná desorpcia vodíka. Zmeny v priebehu signálu zodpovedajúcemu molekulovej hmotnosti 2 sú v rámci šumu, prípadne desorpcie pozorovanej pri slepom experimente.

Tabuľka 7.7: Charakteristika desorpčných píkov (teplota maxima T_{max} , prípadne plocha desorpčného píku) CH₃OH, CO a H₂ zaznamenaných pri rozklade metanolu na vzorkách Pt(111) a CeO_x/Pt(111).

	CH ₃ OH (multi/monovrstva)		CO (pík III)		H ₂ (pík II)		H ₂ (pík III)	
	T_{max}	Plocha	T_{max}	Plocha	T_{max}	Plocha	T_{max}	Plocha
	[K]	·10 ⁻⁸ [arb.u.]	[K]	·10 ⁻⁸ [arb.u.]	[K]	·10 ⁻⁸ [arb.u.]	[K]	·10 ⁻⁸ [arb.u.]
Pt5	340	1,4	636	7,4	504	2,6	-	-
Pt60	193/290	136	513	10,1	-	-	-	-
Aox-1	152	15,7	560	4,3	418	3	590	1,2
Box-1	163/220	7,2	549	7,5	410	1,6	600	1,5
Cox-1	192/329	4,8	580	2,5	-	-	570	6,4
Ared-1	153	11,0	590	3,9	390	2,9	573	1,7
Bred-1	154/213	8,8	542	5,3	390	2,8	550	1,1
Cred-1	189/388	21,6	560	0,3	-	-	590	0,3

Ďalej sa budeme venovať dekompozícii metanolu na systémoch s prítomnosťou vrstvy oxidu céru CeO_x/Pt(111). Na Obr. 7.28 sú porovnané cykly ohrevov po adsorpcii 5 L metanolu na vrstvách oxidovaných (**Aox-1**, **Box-1**, **Cox-1**, Obr. 7.28, a), c), e)) a redukovaných (**Ared-1**, **Bred-1**, **Cred-1**, Obr. 7.28, b), d), f)).

Na všetkých vzorkách dochádza pri teplote ~150-160 K k desorpcii multivrstvy (pík I). Intenzita píku I závisí na množstve metanolu adsorbovaného na povrchu

vzorky. Ako sme mali možnosť sledovať na obrázku 7.25, adsorpcia neprebíha vo všetkých prípadoch rovnako. U vzoriek, ktoré pri adsorpcii nevykazovali známky saturácie (*Aox-1*, *Ared-1*, *Bred-1*, *Cred-1*), pozorujeme pri desorpcii vyššiu intenzitu píku I ako u ostatných vzoriek. Naopak, u vzoriek, kde bola mierna saturácia pozorovaná (*Box-1*, *Cox-1*), k výraznej desorpcii multivrstvy nedochádza.

Pík I_a, pripísaný desorpcii monovrstvy, nie je vo všetkých prípadoch prítomný. Výraznejšie ho pozorujeme u vzoriek *Aox-1*, *Box-1* a *Bred-1* pri teplotách 210-230 K.

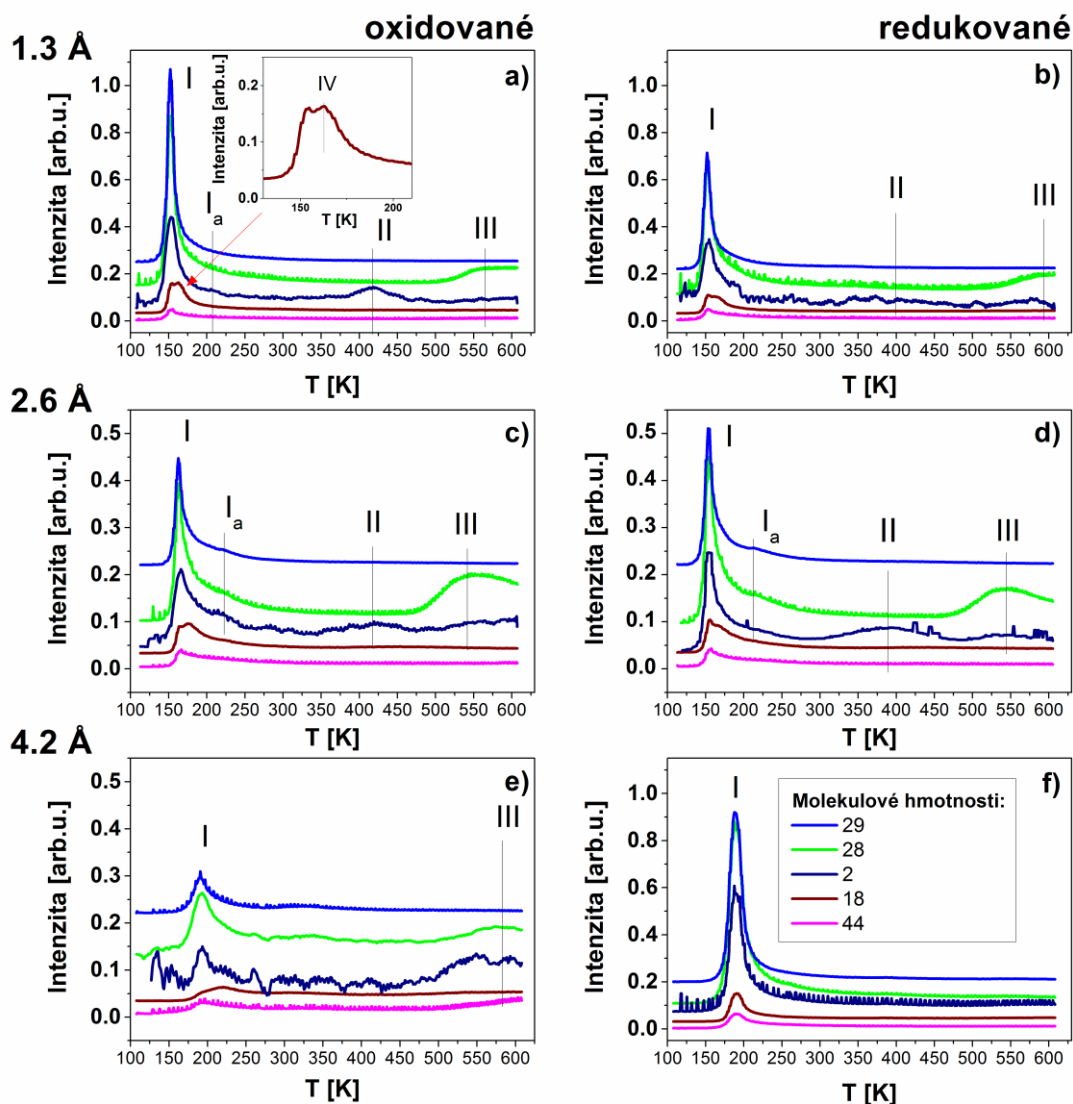
Nad ~500 K dochádza u väčšiny vzoriek, podobne ako v prípade čistej platiny, k desorpcii CO (desorpčný pík III). Okrem CO bola u inverzných systémov CeO_x/Pt(111) zaznamenaná aj desorpcia vodíka v jednom, prípadne dvoch stavoch (pík II, resp. III). Neprítomnosť desorpčných píkovo vodíka v TDS spektrách čistej Pt si vysvetľujeme preferenčnou adsorpciou CO (v priebehu adsorpčných experimentov s metanolom je pomerne vysoko zastúpené v pozadí) na povrchu platiny. Metanol adsorbuje v multivrstvách, ale nedochádza k jeho výraznému rozkladu, čomu nasvedčuje neprítomnosť vodíka v TDS spektrách. V desorpčných spektrách platiny preto pozorujeme len desorpciu z multivrstvy, prípadne monovrstvy metanolu a CO. Ako už bolo spomínané, CO neadsorbuje na čistý oxidovaný oxid céru. Na jeho povrch teda adsorbuje metanol a podľa prítomnosti vodíka v spektrách TDS usudzujeme, že dochádza k rozkladu. Intenzity desorpčných píkovo CO a H₂, ako aj teploty maxim týchto píkovo sa u jednotlivých vzoriek líšia. Ich konkrétne hodnoty získané z TDS spektier vzoriek Pt(111) a CeO_x/Pt(111) sú uvedené v tabuľke 7.7.

Desorpčný stav vodíku II pochádza z dehydrogenácie metoxy skupiny počas ohrevu (CH₃O->..CO+H₂) a v [87, 144] bol zaznamenaný na teplote ~360 K na povrchoch čistej Pt(111). V prípade oxidu céru bola zaznamenaná desorpcia vodíka jedine na redukovanej vzorke CeO_{1,8}(111) pri teplote ~300 K [97]. U oxidovanej vzorky CeO₂(111)/Pt(111) k desorpcii vodíka nedochádzalo.

Desorpčný pík vodíku III, nachádzajúci sa na približne rovnakej teplote ako desorpčný pík CO, pochádza podľa [144] z rozpadu finálnej väzby v HCO. Výskyt desorpčného píku III je spojený s prítomnosťou schodov a defektov na povrchu [144] a nenachádza sa na hladkých povrchoch Pt(111) [87]. V článku [81] bol vodíkový pík III pozorovaný na povrchu platiny preadsorbovanej kyslíkom O₂/Pt(111).

Ďalej sa budeme venovať signálu molekulovej hmotnosti 18, patriacemu H₂O. H₂O je prítomná v adsorpčnom spektre metanolu a desorbuje spolu s multivrstvou za

nízkych teplôt. Jej desorpčný pík sa skladá z dvoch zložiek (vložený obrázok v grafe a), Obr. 7.28). Prvá zložka desorbuje spolu s CH_3OH , CO a H_2 a druhá je posunutá o ~ 10 K smerom k vyšším teplotám (označená IV). Rozdiel medzi oxidovanými a redukovanými vzorkami nastáva u zložky IV, ktorá je u oxidovanej vrstvy výraznejšia.



Obrázok 7.28: Termodesorpčné spektrá vzoriek $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ po adsorpcii 5 L CH_3OH : a) *Aox-I* (vo vloženom grafe zväčšená časť spektra molekulovej hmotnosti 18), b) *Ared-I*, c) *Box-I*, d) *Bred-I*, e) *Cox-I*, f) *Cred-I*.

Aj v prípade desorpčného spektra H_2O z $\text{Pt}(111)$ sa zložka desorbujúca na vyššej teplote prejavuje menej intenzívne. Taktiež v literatúre bola u oxidu céru produkcia vody pozorovaná výraznejšie u vzorky oxidovanej, $\text{CeO}_2(111)$, pri ~ 200 K [97]. Tvorba vody v priebehu rozkladu metanolu bola zaznamenaná aj v prípade

platiny preadsorbovanej kyslíkom, $O_2/Pt(111)$, pri ~ 190 K v článku [87]. Naše výsledky interpretujeme tak, že kyslík nachádzajúci sa na povrchu po ohreve v kyslíku (buď O na platine alebo kyslík z CeO_x) prispieva k výraznejšej tvorbe vody ($CH_3OH_{ads} + O_{ads} \rightarrow CH_3O_{ads} + OH_{ads}$, $CH_3OH_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CH_3O_{ads} + H_2O_{ads}$).

7.3.3 Zhrnutie

Intenzity desorpčných píkov CO a H_2 , ako aj teploty ich maxím sa u jednotlivých vzoriek mierne líšia (viď. tabuľka 7.7). Z hodnôt v tabuľke 7.7 boli vyvedené nasledujúce závery:

- 1) Porovnaním hodnôt plôch desorpčných píkov oxidovaných a redukovaných vzoriek je zrejmá intenzívnejšia tvorba CO v prípade vzoriek oxidovaných. Predpokladáme, že v prípade redukovaných vzoriek dochádza vo väčšej miere k disociácii CO (na miestach s nižšou koordináciou akými sú defekty, atď.) a tvorbe uhlíka zostávajúceho na povrchu. U oxidovaných vzoriek buď k disociácii nedochádza, alebo uhlík opäť rekombinuje s kyslíkom prítomným v oxide céru, prípadne na povrchu platiny.
- 2) Vplyv množstva oxidu céru na rozklad metanolu na jednotlivé produkty nie je jednoznačný. K najvýraznejšej tvorbe CO dochádza v prípade vzoriek so stredným množstvom CeO_x (**Box-1** a **Bred-1**). Úlohu v tomto prípade môže hrať rozhranie oxidu céru s platinou ako miesto podporujúce dekompozíciu metanolu. Rovnako výrazná produkcia CO v prípade čistej platiny môže byť spôsobená vyššou teplotou ohrevu, ale aj už spomínanou preferenčnou adsorpciou CO zo zvyškovej atmosféry.
- 3) Produkcia vodíka sa u oboch typov vzoriek výraznejšie nelíši. Pík II s množstvom CeO_x klesá (oxidované vzorky) alebo na množstve oxidu céru nejaví závislosť (redukované vzorky). U píku III sa prejavuje mierny pokles jeho plochy s nárastom množstva oxidu céru na povrchu platiny. Ako už bolo spomenuté, tento pík vodíka bol v pozorovaný v spektre TDS pri rozklade metanolu na povrchu $Pt(111)$ s prítomnosťou defektov a schodov a na povrchu kyslíkom pokrytej platiny $O_2/Pt(111)$. Čo sa týka prvej možnosti, v našom prípade predpokladáme, že prítomnosť vrstvy oxidu céru na povrchu spôsobí vznik práve miest s nižšou koordináciou. Vývoj intenzity H_2 píku III však tomu v našom prípade nezodpovedá, hlavne u redukovaných vzoriek. Tu

však môže mať vplyv aj prítomnosť zliatiny, ktorá väzbu adsorbátov s povrchom znižuje. Druhá možnosť, vplyv povrchu platiny pokrytého kyslíkom, by vysvetľovala nižšie hodnoty H_2 v prípade vzoriek **Box-1**, **Cox-1** a **Cred-1**. Tieto vzorky totiž obsahujú väčšie množstvá oxidu céru a teda menej voľného povrchu platiny.

- 4) U systému $CeO_x/Pt(111)$ pozorujeme nižšie hodnoty teplôt maxim desorpčných pík CO a H_2 ako u čistej $Pt(111)$ (5 L). Aj v prípade redukovaných vzoriek sú namerané hodnoty teplôt maxim vo väčšine prípadov nižšie ako u vzoriek oxidovaných. Tento posun v energiách desorpcie produktov môže byť vysvetlený interakciou vrstvy oxidu céru s platinou. V publikácii [156] bolo zníženie teplôt maxim desorpčných pík zaznamenané v prípade molekulárnej desorpcie metanolu, etanolu a vody na zliatine $Sn/Pt(111)$ oproti čistej $Pt(111)$. V našom prípade nie je tvorba zlatiny s istotou potvrdená, ako už ale bolo spomínané v tejto kapitole, k istej interakcii vrstvy CeO_x a Pt môže dochádzať najmä v prípade redukovaných vrstiev.

7.4 Porovnanie výsledkov SRPES, XPS s výsledkami TDS adsorpcie a dekompozície metanolu

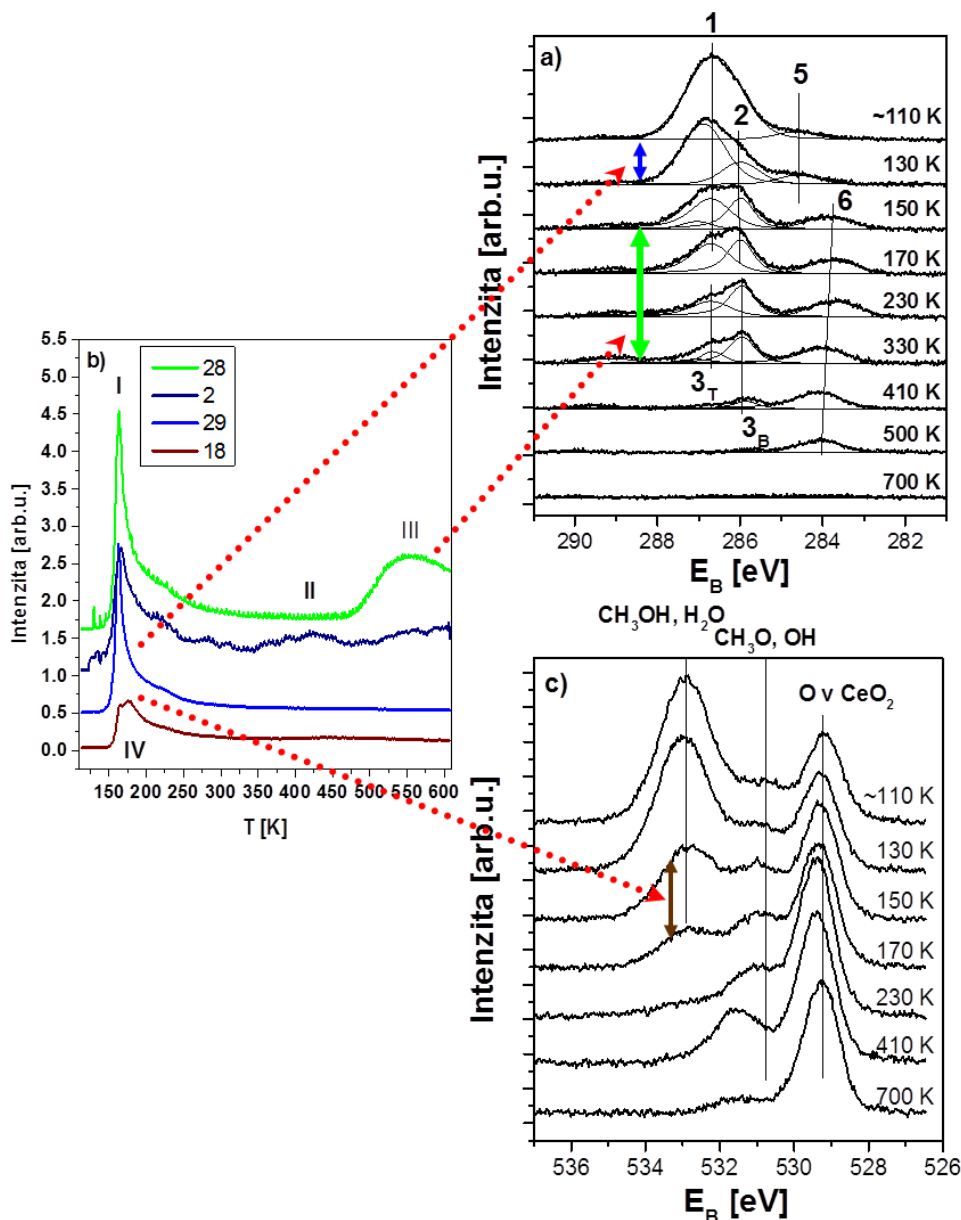
V nasledujúcej kapitole sa budeme venovať porovnaniu výsledkov adsorpcie a dekompozície metanolu získaných metódami SRPES (podkapitola 7.2) a TDS (podkapitola 7.3).

Vyššia teplota desorpčných píkov v prípade metódy TDS je spôsobená mierne odlišným spôsobom merania teploty vzorky. Na aparátúre XPS-TDS (Praha) je termočlánok privedený na medený držiak vzorky, zatiaľ čo v prípade meraní uskutočnených na zariadení v laboratóriu MSB (Terst) je termočlánok v priamom kontakte so vzorkou. Medzi výsledkami oboch metód teda predpokladáme teplotný posun v rozmedzí ~50-100 K. S prihliadnutím na danú skutočnosť sme boli schopní spektrá SRPES a TDS porovnať a jednotlivým desorpčným píkom v TDS spektrách priradiť medziprodukty dekompozície metanolu identifikované v C 1s a O 1s SRPES spektrách. V tejto kapitole budú porovnávané výsledky vzorky oxidovanej **Ce-ox-3**. Vo všeobecnosti sú totiž TDS spektrá oxidovaných a redukovaných vzoriek kvalitatívne podobné, líšia sa len intenzitou jednotlivých desorpčných píkov a teplotami desorpčných maxím. Termodesorpčné a fotoelektrónové spektrá vzorky **Ce-ox-3** sú pre porovnanie uvedené na Obr. 7.29.

Adsorpcia metanolu na povrch sa v SRPES spektrách meraných vzoriek prejavuje píkom na energiách 286,7 eV-287 eV (vzorky CeO_x/Pt(111)). S postupným ohrevom intenzita píku klesá a v rozmedzí 150-230 K (v závislosti na vzorke) dochádza k jej úplnému vymiznutiu (viď Obr. 7.29, a), pík ozn. **1**). V spektrách TDS je adsorpcia metanolu za nízkych teplôt nasledovaná výrazným desorpčným píkom s maximom na teplote 150-190 K (vzorky CeO_x/Pt(111)), Obr. 7.29, b), pík I. Pôvod pík **1** a I pripisujeme multivrstve metanolu.

S následným ohrevom dochádza k disociácii metanolu na CH₃O- a H-. Časť vodíka desorbuje ako H₂ a jeho desorpčný pík sledujeme pri teplote ~420 K (Obr. 7.29, b), pík II). Časť interaguje s kyslíkom z oxidu céru za vzniku vody. V TDS spektrách sa desorpcia vody prejavuje dvojitém desorpčným píkom (ozn. ako IV). Prvý stav tohto píku leží na teplote rovnakej ako pík zodpovedajúci desorpcii multivrstvy metanolu. Druhý pík je o ~10 K posunutý k vyšším teplotám. Ako bolo spomínané v predchádzajúcej podkapitole 7.3, intenzita tohto píku sa menila

v závislosti na charaktere oxidu céru na povrchu platiny. Vyššia intenzita bola zaznamenaná v prípade oxidovaných vzoriek. Pomocou metódy SRPES bola tvorba vody zistená v rozmedzí ~150-170 K. V tomto teplotnom intervale totiž dochádza k zníženiu intenzity stavu na energii ~533 eV, prislúchajúcemu metanolu a vode (Obr. 29, c)). Zatiaľ čo v spektre C 1s výrazný pokles nesledujeme. Podobne ako u výsledkov z TDS, výraznejší pokles intenzity v O 1s spektrách (a teda intenzívnejšiu tvorbu H₂O) sme zaznamenali u oxidovaných vzoriek.



Obrázok 7.29: Porovnanie výsledkov desorpcie a rozkladu metanolu na vzorke *Ce-ox-3* získaných metódami: a) SRPES, spektrum C 1s, b) TDS, c) SRPES, spektrum O 1s.

Metoxy skupiny postupne dehydrogenujú na CO. V prípade vzorky **Ce-ox-3** je CO pozorované v SRPES spektrách už od teploty ~150-230 K a pretrváva na povrchu až do ~330 K (Obr. 7.29, a)). Predpokladáme, že časť CO desorbuje a časť disociuje, čo potvrdzuje prítomnosť stavu na energii ~284 eV v spektrách C 1s. U oxidovaných vzoriek dochádza po poslednom ohreve k úplnému vymiznutiu spomínaného stavu, čo interpretujeme ako rekombináciu uhlíka s kyslíkom z oxidu céru za vzniku CO. V spektrách TDS sa desorpcia CO prejavuje píkom s maximom na teplote ~550 K (Obr. 7.29, b)).

U vzoriek redukovaných (výsledky neukázané v tejto podkapitole) bola oproti vzorkám oxidovaným pozorovaná v TDS spektrách nižšia produkcia CO. Zároveň sme na SRPES spektrách aj po ohreve na 700 K zaznamenali pozostatky stavu uhlíka na väzbovej energii ~283,8 eV. V prípade redukovaných vzoriek totiž nie je vo vrstve CeO_x dostatočné množstvo kyslíka k rekombinácii s C, prípadne tento kyslík s uhlíkom neinteraguje.

Predložené výsledky SRPES a TDS meraní dekompozície metanolu na systémoch CeO_x/Pt(111), vykonaných na dvoch rôznych zariadeniach, preukazujú očividnú zhodu. Pri nízkych teplotách pozorujeme v oboch prípadoch multivrstvu metanolu. S následným ohrevom sme zaznamenali tvorbu CO, u TDS dokonca H₂. Rozdiel v intenzite tvorby CO u oxidovaných a redukovaných vzoriek je v SRPES spektrách potvrdený prítomnosťou uhlíka, ktorý v druhom prípade pretrváva na povrchu aj po ohreve na 700 K.

8. Záver

V predkladanej dizertačnej práci prinášame nové výsledky v oblasti základného výskumu heterogénnych katalyzátorov. Zaoberali sme sa prípravou, štúdiom vlastností a testovaním dvoch katalytických systémov na báze oxid céru-kov. Pripravené systémy sme charakterizovali pomocou metód povrchovej analýzy, predovšetkým metódami fotoelektrónovej spektroskopie, termodesorpčnej spektroskopie a elektrónovej mikroskopie. Namerané výsledky prinášajú cenné informácie o postupe prípravy aktívnych katalyzátorov a pomáhajú osvetliť proces interakcie týchto systémov s molekulami plynov. V poslednej kapitole najvýznamnejšie dosiahnuté výsledky v krátkosti zhrnieme.

8.1 Systém Au/CeO_x/Si

Kombináciou fyzikálnych a chemických metód sme pripravili nový katalytický systém Au/CeO_x/Si. Na magnetrónovo naprašovanú vrstvu oxidu céru boli metódou depozície-precipitácie nanosené častice zlata s nanometrickými rozmermi. Výhodou tohto postupu (oproti práškovým katalytickým systémom) je relatívne rýchla a jednoduchá príprava vrstiev na substrát voliteľného tvaru.

Sledovali sme závislosť charakteru deponovaného zlata na parametroch prípravy (pH roztoku, doba ponorenia v roztoku). Priemerná veľkosť a hustota častíc bola určovaná z obrázkov SEM a množstvo zlata sme stanovili pomocou metódy XPS.

Z nameraných výsledkov vyplýva, že z roztoku s nižším pH (7) je za rovnakú dobu deponované väčšie množstvo zlata ako z roztoku s pH vyšším (10). Úlohu v tomto prípade hrá izoelektrický bod podložky. Pri nastavení pH roztoku nižšie ako je izoelektrický bod podložky, dochádza k výraznej adsorpcii záporne nabitého komplexu Au(OH_x)Cl_{4-x}⁻.

Priemerná veľkosť častíc je menšia v prípade nižšieho pH (~4 nm). U pH 10 bola nameraná priemerná veľkosť ~7 nm. S rastúcou dobou substrátu v roztoku však táto priemerná veľkosť častíc klesá, čo je spôsobené dodatočnou nukleáciou menších častíc medzi už vytvorenými.

Tieto výsledky boli publikované v článku [120].

8.2 Systém Au/CeO_x/C/Si

Pri ďalších experimentoch sme nadviazali na postup prípravy systémov Au/CeO_x/Si. Avšak v tomto prípade bola pod oxid céru pridaná magnetrónovo naprašovaná vrstva uhlíka, kvôli zvýšeniu porozity katalytickej vrstvy. Pre porovnanie boli podobným spôsobom pripravené vrstvy s prítomnosťou platiny.

Charakter deponovaných častíc sme skúmali v závislosti na pH a koncentrácii roztoku, ako aj na spôsobe jeho depozície. Vyskúšali sme dva typy naniesenia roztoku prekursoru zlata – ponorenie do roztoku (ako u vzoriek Au/CeO_x/Si) a kvapnutie časti roztoku na povrch vzorky. V prvom prípade sme pomocou metódy SEM pozorovali homogénnu depozíciu častíc na povrchu vzoriek, zatiaľ čo u kvapkaných vrstiev vytvárali zlaté častice nehomogénne rozprestrené zhluky.

Čo sa týka vplyvu pH, bola aj u týchto systémov potvrdená výraznejšia depozícia zlata a menšia priemerná veľkosť častíc v prípade nižšieho pH.

Zistili sme približne lineárny nárast závislosti koncentrácie roztoku na množstvo deponovaného zlata.

Systémy Au/CeO_x/C/Si a Pt/CeO_x/C/Si boli testované pri CO oxidácii za atmosférického tlaku pomocou prietokového mikrorektora. Počas reakcie sme zaznamenali produkciu CO₂ závislú na množstve kovu na vzorke. Produkcia CO₂ je síce v prípade platinových vzoriek vyššia, efektivita (produktivita CO₂ po zohľadnení množstva prítomného kovu) zlatých katalytických systémov je však voči platinovým porovnateľná.

8.3 Adsorpcia CO na inverznom systéme CeO_x/Pt(111)

Na inverznom systéme CeO_x/Pt(111) s rôznymi hrúbkami oxidu céru (u najväčšej hrúbky bola pripravená oxidovaná aj redukovaná vzorka) boli vykonané experimenty s adsorpciou CO. Výsledky týchto experimentov boli základom pre ďalší výzkum týkajúci sa adsorpcie a rozkladu metanolu.

V rámci experimentov bola pozorovaná závislosť množstva adsorbovaného CO na množstve deponovaného CeO_x. S rastúcim množstvom oxidu céru klesalo množstvo adsorbátu na povrchu, čo zodpovedá faktu známemu z literatúry, že na oxide céru CO neadsorbuje.

Už počas adsorpcie bola u niektorých vzoriek zaznamenaná tvorba CO_2 . Počas desorpčných cyklov sledujeme produkciu CO_2 na všetkých vzorkách okrem vzorky redukovanej (najmenší podiel kyslíka vo vrstve CeO_x). Tvorbu CO_2 vysvetľujeme interakciou CO (adsorbované na platine) s kyslíkom z oxidu céru na rozhraní s platinou. U najmenšieho množstva CeO_x dochádza k vyčerpaniu kyslíka z vrstvy oxidu céru, u najväčšieho sledujeme jeho pokles prejavujúci sa redukciou vrstvy CeO_x .

8.4 Adsorpcia a rozklad metanolu na inverznom systéme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$

Proces rozkladu metanolu bol sledovaný na inverzných systémoch $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ pomocou metód fotoelektrónovej spektroskopie a termodesorpčnej spektroskopie.

Metódou SRPES sme porovnali vplyv oxidačného stavu, ako aj hrúbky oxidu céru na schopnosti dekompozície metanolu. Oproti rozkladu na čistej platine a hrubej vrstve $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ boli v prípade malého množstva oxidu céru na platine zaznamenané isté rozdiely. U oxidovanej vrstvy, podobne ako na platine, dochádza k dehydrogenácii metanolu na CO bez výraznej tvorby medziproduktov, napr. metoxy skupín. Tvorba CO je v tomto prípade pozorovaná pri nižšej teplote ako na platine. Podobne ako na hrubej vrstve oxidu céru sme na oxidovanej vzorke $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ zaznamenali tvorbu mravčanu HCOO , na ktorej sa podieľa kyslík z oxidu céru. Na oxidovaných vzorkách nezostával po ohreve na najvyššiu teplotu, na rozdiel od platiny, na povrchu stav uhlíka na väzbovej energii $\sim 283,7$ eV. Čo sa týka vplyvu množstva oxidu céru, neboli u oxidovaných vzoriek zaznamenané výrazné rozdiely v priebehu dekompozície metanolu. S rastúcim množstvom rastie akurát množstvo vytvoreného HCOO . Uhlík nezostáva ani na povrchu s najmenším množstvom oxidu céru, čo sa ukazuje byť výhodné pre výslednú aplikáciu v palivových článkoch. U redukovaných vzoriek mal rozklad metanolu iný priebeh ako u vzoriek oxidovaných. Už po adsorpcii pri nízkych teplotách sme zaznamenali výraznú tvorbu metoxy skupín. Podiel týchto skupín na povrchu po adsorpcii rastie s množstvom oxidu céru. Ďalší rozklad prebieha pomalšie ako v prípade oxidovaných vzoriek.

Rozdiely v procese dekompozície inverzných systémov $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, napr. tvorbu CO pri nižšej teplote u oxidovaných vzoriek a rozklad po adsorpcii na vzorkách redukovaných si vysvetľujeme vplyvom rozhrania oxidu céru a platiny, schodov a miest s nižšou koordináciou, kde sú metanol a jeho medziprodukty silnejšie viazané.

Výsledky SRPES boli doplnené meraniami desorpcie metanolu metódou TDS. V TDS spektrách bola v súlade so SRPES meraniami pozorovaná multivrstva, ako aj monovrstva metanolu a medziprodukty – H_2O , CO a H_2 . V práci sme sa zaoberali porovnaním množstva a teplôt desorpcie týchto medziproduktov na jednotlivých vzorkách. U oxidovaných vzoriek bola napríklad zaznamenaná výraznejšia tvorba CO ako u vzoriek redukovaných. Uhlík detekovaný v SRPES spektrách teda rekombinuje s kyslíkom z oxidu céru na CO a nezostáva na povrchu ako u redukovaných vzoriek. V práci sme sa ďalej detailne venovali vplyvu metanolu na oxidačný stav vrstiev a porovnali výsledky metód s odlišnou povrchovou citlivosťou - XPS a SRPES.

Zoznam použitej literatúry

- [1] BERZELIUS J. J. (1835). Årsberättelsen om framsteg i fysik och kemi, *Royal Swedish Academy of Sciences*.
- [2] BOUDART, M. (1975). *Concepts in Heterogenous Catalysis*, Topics in Applied Physics, Interactions on Metal Surfaces, Vol. 4, Springer-Verlag, New York. ISBN 3-540-07094-X.
- [3] SOMORJAI, G.A. (1990). Modern concepts in surface science and heterogeneous catalysis. *The Journal of Physical Chemistry*, **94** (3), 1013–1023.
- [4] DEUTSCHMANN, O., KNÖZINGER, H., KOCHLOEFL, K., TUREK, T. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. ISBN 3-527-30673-0.
- [5] FREUND, H.-J. (2002). Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics. *Surface Science*, **500** (1-3), 271–299.
- [6] TROVARELLI, A. (1996). Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews*, **38** (4), 439–520.
- [7] KAŠPAR, J., GRAZIANI, M., FORNASIERO, P. (2000). Chapter 184 Ceria-containing three-way catalysts. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 159–267.
- [8] BÄUMER, M., FREUND, H.-J. (1999). Metal deposits on well-ordered oxide films. *Progress in Surface Science*, **61** (7-8), 127–198.
- [9] HENRY, C.R. (1998). Surface studies of supported model catalysts. *Surface Science Reports*, **31** (7-8), 231–325.
- [10] LEISENBERGER, F. P., SURNEV, S., KOLLER, G., RAMSEY, M. G., NETZER, F. P. (2000). Probing the metal sites of a vanadium oxide–Pd(111) ‘inverse catalyst’: adsorption of CO. *Surface Science*, **444** (1-3), 211–220.
- [11] SCHOISWOHL, J., SURNEV, S., NETZER, F.P. (2005). Reactions on Inverse Model Catalyst Surfaces: Atomic Views by STM. *Topics in Catalysis*, **36** (1-4), 91–105.
- [12] SUCHORSKI, Y., WROBEL, R., BECKER, S., WEISS, H. (2008). CO Oxidation on a CeO_x/Pt(111) Inverse Model Catalyst Surface: Catalytic Promotion and Tuning of Kinetic Phase Diagrams. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (50), 20012–20017.

- [13] GANDHI, H. (2003). Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, **216** (1-2), 433–442.
- [14] KAŠPAR, J., FORNASIERO, P., HICKEY, N. (2003). Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today*, **77** (4), 419–449.
- [15] TROVARELLI, A. (2002). *Catalysis by Ceria and Related Materials*. Catalytic Science Series. Volume 2. Imperial College Press: London. ISBN: 1-86094-29.
- [16] GUZMAN, J., CARRETTIN, S., CORMA, A. (2005). Spectroscopic Evidence for the Supply of Reactive Oxygen during CO Oxidation Catalyzed by Gold Supported on Nanocrystalline CeO₂. *Journal of the American Chemical Society*, **127** (10), 3286–3287.
- [17] ŠMÍD, B., HANYŠ, P., FREY, K., MORI, T., TAKAHASHI, M., MATOLÍNOVÁ, I., MATOLÍN, V. (2007). Comparing catalytic properties of copper loaded CeO₂ and SnO₂ oxides catalysts for CO oxidation. *Trans. Materials Res. Soc. Japan*, **32** (4), 1023–1026.
- [18] GANDUGLIA-PIROVANO, M. V., HOFMANN, A., SAUER, J. (2007). Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*, **62** (6), 219–270.
- [19] HOOGERS, G. (2002). *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton. ISBN 9780849308772.
- [20] VISHNYAKOV, V. M. (2006). Proton exchange membrane fuel cells. *Vacuum*, **80** (10), 1053–1065.
- [21] DOHLE, H. (2002). Heat and power management of a direct-methanol-fuel-cell (DMFC) system. *Journal of Power Sources*, **111** (2), 268–282.
- [22] CAMPOS, C.L., ROLDÁN, C., APONTE, M., ISHIKAWA, Y., CABRERA, C.R. (2005). Preparation and methanol oxidation catalysis of Pt-CeO₂ electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **581** (2), 206–215.
- [23] TAKAHASHI, M., MORI, T., YE, F., VINU, A., KOBAYASHI, H., DRENNAN, J. (2007). Design of high-quality Pt-CeO₂ composite anodes supported by carbon black for direct methanol fuel cell application. *Journal of the American Ceramic Society*, **90** (4), 1291–1294.
- [24] SÁ, S., SILVA, H., BRANDÃO, L., SOUSA, J.M., MENDES, A. (2010). Catalysts for methanol steam reforming - A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **99** (1-2), 43–57.

- [25] TRIMM, D.L. 2005. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application. *Applied Catalysis A: General*, **296** (1), 1–11.
- [26] DENG, W., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. (2006). On the Issue of the Deactivation of Au–Ceria and Pt–Ceria Water–Gas Shift Catalysts in Practical Fuel-Cell Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **45** (14), 2285–2289.
- [27] GOLMOHAMMADI, M., AHMADI, S.J., TOWFIGHI, J. (2016). Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles. *The Journal of Supercritical Fluids*, **113**, 136–143.
- [28] INABA, H. (1996). Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*, **83** (1-2), 1–16.
- [29] SUMMERS, J. (1979). Interaction of cerium oxide with noble metals. *Journal of Catalysis*, **58** (1), 131–143.
- [30] MATOLÍN, V., MATOLÍNOVÁ, I., VÁCLAVU, M., KHALAKHAN, I., VOROKHTA, M., FIALA, R., PÍŠ, I., SOFER, Z., POLTIEROVÁ-VEJPRAVOVÁ, J., MORI, T., YOSHIKAWA, H., UEDA, S., KOBAYASHI, K., (2010). Platinum-Doped CeO₂ Thin Film Catalysts Prepared by Magnetron Sputtering. *Langmuir*, **26** (15), 12824–12831.
- [31] DENG, W., CARPENTER, C., YI, N., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. (2007). Comparison of the activity of Au/CeO₂ and Au/Fe₂O₃ catalysts for the CO oxidation and the water-gas shift reactions. *Topics in Catalysis*, **44** (1-2), 199–208.
- [32] KAI, L., XUEZHONG, W., ZEXING, Z., XIAODONG, W., DUAN, W. (2007). Oxygen Storage Capacity of Pt-, Pd-, Rh/CeO₂-Based Oxide Catalyst. *Journal of Rare Earths*, **25** (1), 6–10.
- [33] SCIRÈ, S., RICCOBENE, P. M., CRISAFULLI, C. (2010). Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, **101** (1-2), 109–117.
- [34] GLUHOI, A. C., NIEUWENHUYNS, B. E. (2007). Structural and chemical promoter effects of alkali (earth) and cerium oxides in CO oxidation on supported gold. *Catalysis Today*, **122** (3-4), 226–232.
- [35] SKÁLA, T., ŠUTARA, F., CABALA, M., ŠKODA, M., PRINCE, K.C., MATOLÍN, V. (2008). A photoemission study of the interaction of Ga with CeO₂(111) thin films. *Applied Surface Science*, **254** (21), 6860–6864.
- [36] TSUD, N., SKÁLA, T., MAŠEK, K., HANYŠ, P., TAKAHASHI, M., SUGA, H., MORI, T., YOSHIKAWA, H., YOSHITAKE, M., KOBAYASHI, K., MATOLÍN, V. (2010).

Photoemission study of the tin doped cerium oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, **518** (8), 2206–2209.

[37] BUNLUESIN, T. (1995). Study of CO Oxidation Kinetics on Rh/Ceria. *Journal of Catalysis*, **157** (1), 222–226.

[38] IORDANOVA, I., POPOVA, L., ALEKSANDROVA, P., BESHKOV, G., VLAHKOV, E., MIRCHEV, R., BLAGOEV, B. 2007. X-ray investigation of annealed CeO₂ films prepared by sputtering on Si substrates. *Thin Solid Films*, **515** (20-21), 8078–8081.

[39] LEE, H.-Y., KIM, S.-I., HONG, Y.-P., LEE, Y.-C., PARK, Y.-H., KO, K.-H. (2003). Controlling the texture of CeO₂ films by room temperature RF magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, **173** (2-3), 224–228.

[40] MATOLÍN, V., CABALA, M., MATOLÍNOVÁ, I., ŠKODA, M., VÁCLAVU, M., PRINCE, K. C., SKÁLA, T., MORI, T., YOSHIKAWA, H., YAMASHITA, Y., UEDA, S., KOBAYASHI K. (2010). Pt and Sn Doped Sputtered CeO₂ Electrodes for Fuel Cell Applications. *Fuel Cells*, **10**(1), 139-144.

[41] MATOLÍNOVÁ, I., FIALA, R., KHALAKHAN, I., VOROKHTA, M., SOFER, Z., YOSHIKAWA, H., KOBAYASHI, K., MATOLÍN, V. 2012. Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of metal-oxide thin film catalysts: Pt–CeO₂ coated CNTs. *Applied Surface Science*, **258** (6), 2161–2164.

[42] LEE, H.-Y., LEE, Y.-C., HONG, Y.-P., KO, K.-H. (2004). Interfacial reactions between RF sputtered CeO₂ film and Si(100) substrate. *Applied Surface Science*, **228** (1-4), 164–168.

[43] WAKIYA, N., YOSHIDA, M., KIGUCHI, T., SHINOZAKI, K., MIZUTANI, N. (2002). RF-magnetron-sputtered heteroepitaxial YSZ and CeO₂/YSZ/Si(001) thin films with improved capacitance–voltage characteristics. *Thin Solid Films*, **411** (2), 268–273.

[44] HAVIAR, S., DUBAU, M., LAVKOVÁ, J., KHALAKHAN, I., POTIN, V., MATOLÍN, V., MATOLÍNOVÁ, I. (2014). Investigation of Growth Mechanism of Thin Sputtered Cerium Oxide Films on Carbon Substrates. *Science of Advanced Materials*, **6** (6), 1278–1285.

[45] DUBAU, M., LAVKOVÁ, J., KHALAKHAN, I., HAVIAR, S., POTIN, V., MATOLÍN, V., MATOLÍNOVÁ, I. (2014). Preparation of Magnetron Sputtered Thin Cerium Oxide Films with a Large Surface on Silicon Substrates Using Carbonaceous Interlayers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6** (2), 1213–1218.

- [46] KHALAKHAN, I., VOROKHTA, M., CHUNDAK, M., MATOLÍN, V. (2013). Au-CeO₂ nanoporous films/carbon nanotubes composites prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, **267**, 150–153.
- [47] KHALAKHAN, I., DUBAU, M., HAVIAR, S., LAVKOVÁ, J., MATOLÍNOVÁ, I., POTIN, V., VOROKHTA, M., MATOLÍN, V. (2013). Growth of nano-porous Pt-doped cerium oxide thin films on glassy carbon substrate. *Ceramics International*, **39** (4), 3765–3769.
- [48] BOND, G. C., SERMON, P. A., WEBB, G., BUCHANAN, D. A., WELLS, P. B. (1973). Hydrogenation over supported gold catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 444b – 445.
- [49] HARUTA, M., KOBAYASHI, T., SANO, H., YAMADA, N. (1987). Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. *Chemistry Letters*, (2), 405–408.
- [50] KUNG, M. C., LEE, J.-H., CHU-KUNG, A., KUNG, H. H. (1996). Selective reduction of NO_x by propene over Au/γ-Al₂O₃ catalysts. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis, **101**, 701–710.
- [51] UEDA, A., OSHIMA, T., HARUTA, M. (1997). Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **12** (1-2), 81–93.
- [52] TORRES SANCHEZ, R. M., UEDA, A., TANAKA, K., HARUTA, M. (1997). Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supported on Manganese Oxides. *Journal of Catalysis*, **168** (1), 125–127.
- [53] BETHKE, G., KUNG, H. (2000). Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/γ-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **194-195** (1), 43–53.
- [54] KALVACHEV, Y. A., HAYASHI, T., TSUBOTA, S., HARUTA, M. 1999. Vapor-Phase Selective Oxidation of Aliphatic Hydrocarbons over Gold Deposited on Mesoporous Titanium Silicates in the Co-Presence of Oxygen and Hydrogen. *Journal of Catalysis*, **186** (1), 228–233.
- [55] HAYASHI, T., TANAKA, K., HARUTA, M. (1998). Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO₂ Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen. *Journal of Catalysis*, **178** (2), 566–575.

- [56] JIA, J., HARAKI, K., KONDO, J. N., DOMEN, K., TAMARU, K. (2000). Selective Hydrogenation of Acetylene over Au/Al₂O₃ Catalyst, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104** (47), 11153-11156.
- [57] OKUMURA, M., AKITA, T., HARUTA, M. (2002). Hydrogenation of 1,3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts. *Catalysis Today*, **74** (3-4), 265–269.
- [58] HARUTA, M., DATÉ, M. (2001). Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, **222** (1-2), 427–437.
- [59] CARRETTIN, S., CORMA, A., IGLESIAS, M., SÁNCHEZ, F. (2005). Stabilization of Au(III) on heterogeneous catalysts and their catalytic similarities with homogeneous Au(III) metal organic complexes. *Applied Catalysis A: General*, **291** (1-2), 247–252.
- [60] BOND, G. C., THOMPSON, D. T. (2000). Gold-Catalysed Oxidation of Carbon Monoxide. *Gold Bulletin*, **33** (2), 41–50.
- [61] GARDNER, S. (1991). Comparison of the performance characteristics of Pt/SnO_x and Au/MnO_x catalysts for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, **129** (1), 114–120.
- [62] CONCEPCIÓN, P., CARRETTIN, S., CORMA, A. (2006). Stabilization of cationic gold species on Au/CeO₂ catalysts under working conditions. *Applied Catalysis A: General*, **307** (1), 42–45.
- [63] CARABINEIRO, S. A. C., SILVA, A. M. T., DRAŽIĆ, G., TAVARES, P. B., FIGUEIREDO, J. L. (2010). Gold nanoparticles on ceria supports for the oxidation of carbon monoxide. *Catalysis Today*, **154** (1-2), 21–30.
- [64] HASHMI, A. S. K., HUTCHINGS, G. J. (2006). Gold Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **45** (47), 7896–7936.
- [65] ZHANG, L., COSANDEY, F., PERSAUD, R., MADEY, T. E. (1999). Initial growth and morphology of thin Au films on TiO₂(110). *Surface Science*, **439** (1-3), 73–85.
- [66] BONDZIE, V. A., PARKER, S. C., CAMPBELL, C. T. (1999). The kinetics of CO oxidation by adsorbed oxygen on well-defined gold particles on TiO₂(110). *Catalysis Letters*, **63** (3), 143–151.
- [67] VEITH, G. M., LUPINI, A. R., AL. 2009. Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica. *Journal of Catalysis*, **262**, 92–101, doi: 10.1016/j.jcat.2008.12.005.
- [67] VEITH, G. M., LUPINI, A. R., RASHKEEV, S., PENNYCOOK, S. J., MULLINS, D. R., SCHWARZ, V., BRIDGES, C., DUDNEY, N. J. (2009). Thermal stability and catalytic

activity of gold nanoparticles supported on silica. *Journal of Catalysis*, **262** (1), 92–101.

[68] ZHENG, X., VEITH, G. M., REDEKOP, E., LO, C. S., YABLONSKY, G. S., GLEAVES, J. T. (2010). Oxygen and CO Adsorption on Au/SiO₂ Catalysts Prepared by Magnetron Sputtering: The Role of Oxygen Storage. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49** (21), 10428–10437.

[69] WESTSTRATE, C. J., RESTA, A., WESTERSTRÖM, R., LUNDGREN, E., MIKKELSEN, A., ANDERSEN, J. N. (2008). CO Adsorption on a Au/CeO₂ (111) Model Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (17), 6900–6906.

[70] ABOUKAÏS, A., AOUAD, S., EL-AYADI, H., SKAF, M., LABAKI, M., COUSIN, R., ABI-AAD, E. (2012). Physicochemical characterization of Au/CeO₂ solid. Part 1: The deposition–precipitation preparation method. *Materials Chemistry and Physics*, **137** (1), 34–41.

[71] ZANELLA, R., GIORGIO, S., HENRY, C.R., LOUIS, C. (2002). Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106** (31), 7634–7642.

[72] GÓMEZ-CORTÉS, A., DÍAZ, G., ZANELLA, R., RAMÍREZ, H., SANTIAGO, P., SANIGER, J.M. 2009. Au–Ir/TiO₂ Prepared by Deposition Precipitation with Urea: Improved Activity and Stability in CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113** (22), 9710–9720.

[73] CHEN, Y.-J., YEH, C. (2001). Deposition of Highly Dispersed Gold on Alumina Support. *Journal of Catalysis*, **200** (1), 59–68.

[74] FU, Q., KUDRIAVTSEVA, S., SALTSBURG, H., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. (2003). Gold–ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Chemical Engineering Journal*, **93** (1), 41–53.

[75] JANSSENS, T. V. W., CLAUSEN, B. S., HVOLBÆK, B., FALSIG, H., CHRISTENSEN, C. H., BLIGAARD, T., NØRSKOV, J. K. (2007). Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments. *Topics in Catalysis*, **44** (1-2), 15–26.

[76] VALDEN, M., LAI, X., GOODMAN, D. W. (1998). Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science*, **281** (5383), 1647–1650.

[77] HARUTA, M. (1997). Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, **36** (1), 153–166.

- [78] LIU, S. Y., YANG, S. M. (2008). Complete oxidation of 2-propanol over gold-based catalysts supported on metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, **334** (1-2), 92–99.
- [79] CHEN, Y., HU, P., LEE, M.-H., WANG, H. (2008). Au on (111) and (110) surfaces of CeO₂: A density-functional theory study. *Surface Science*, **602** (10), 1736–1741.
- [80] GUZMAN, J., CARRETTIN, S., CORMA, A. (2005). Spectroscopic Evidence for the Supply of Reactive Oxygen during CO Oxidation Catalyzed by Gold Supported on Nanocrystalline CeO₂. *Journal of the American Chemical Society*, **127** (10), 3286–3287.
- [81] ANDREEVA, D., IDAKIEV, V., TABAKOVA, T., ILIEVA, L., FALARAS, P., BOURLINOS, A., TRAVLOS, A. (2002). Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, **72** (1-2), 51–57.
- [82] BARON, M., BONDARCHUK, O., STACCHIOLA, D., SHAIKHUTDINOV, S., FREUND, H.-J. (2009). Interaction of Gold with Cerium Oxide Supports: CeO₂ (111) Thin Films vs CeO_x Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113** (15), 6042–6049.
- [83] CARRETTIN, S., CONCEPCIÓN, P., CORMA, A., LÓPEZ NIETO, J. M., PUNTES, V. F. (2004). Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude. *Angewandte Chemie International Edition*, **43** (19), 2538–2540.
- [84] RODRIGUEZ, J. A., WANG, X., LIU, P., WEN, W., HANSON, J. C., HRBEK, J., PÉREZ, M., EVANS, J. (2007). Gold nanoparticles on ceria: importance of O vacancies in the activation of gold. *Topics in Catalysis*, **44** (1-2), 73–81.
- [85] PARK, E. D., LEE, J. S. (1999). Effects of Pretreatment Conditions on CO Oxidation over Supported Au Catalysts. *Journal of Catalysis*, **186** (1), 1–11.
- [86] MATOLÍN, V., CABALA, M., MALTOLÍNOVÁ, I., ŠKODA, M., LIBRA, J., VÁCLAVU, M., PRINCE, K. C., SKÁLA, T., YOSHIKAWA, H., YAMASHITA, Y., UEDA, S., KOBAYASHI, K. (2009). Au⁺ and Au³⁺ ions in CeO₂ rf-sputtered thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42** (11), 115301.
- [87] SEXTON, B. A. 1981. Methanol decomposition on platinum (111). *Surface Science*, **102** (1), 271–281.

- [88] SAWADA, T., LIU, Z., TAKAGI, N., WATANABE, K., MATSUMOTO, Y. (2004). Reactivity of molecular oxygen: conversion of methanol to formate at low temperatures on Pt(111). *Chemical Physics Letters*, **392** (4-6), 334–339.
- [89] DECKERT, A. A., BRAND, J. L., MAK, C. H., KOEHLER, B. G., GEORGE, S. M. (1987). The decomposition of methanol on Ru(001) studied using laser induced thermal desorption. *The Journal of Chemical Physics*, **87** (4), 1936.
- [90] REBHOLZ, M., KRUSE, N. (1991). Mechanisms of methanol decomposition on Pd {111}. *The Journal of Chemical Physics*, **95** (10), 7745.
- [91] IWASA, N., TAKEZAWA, N. (2003). New supported Pd and Pt alloy catalysts for steam reforming and dehydrogenation of methanol. *Topics in Catalysis*, **22** (3-4), 215–224.
- [92] BÄUMER, M., LIBUDA, J., NEYMAN, K. M., RÖSCH, N., RUPPRECHTER, G., FREUND, H.-J. (2007). Adsorption and reaction of methanol on supported palladium catalysts: microscopic-level studies from ultrahigh vacuum to ambient pressure conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (27), 3541–3558.
- [93] IWASA, N., KUDO, S., TAKAHASHI, H., MASUDA, S., TAKEZAWA, N. (1993). Highly selective supported Pd catalysts for steam reforming of methanol. *Catalysis Letters*, **19** (2-3), 211–216.
- [94] MATOLÍN, V., JOHÁNEK, V., ŠKODA, M., TSUD, N., PRINCE, K.C., SKÁLA, T., MATOLÍNOVÁ, I. (2010). Methanol Adsorption and Decomposition on Pt/CeO₂ (111)/Cu(111) Thin Film Model Catalyst. *Langmuir*, **26** (16), 13333–13341.
- [95] MATOLÍN, V., LIBRA, J., ŠKODA, M., TSUD, N., PRINCE, K. C., SKÁLA, T. (2009). Methanol adsorption on a CeO₂(111)/Cu(111) thin film model catalyst. *Surface Science*, **603** (8), 1087–1092.
- [96] SIOKOU, A., NIX, R. M. (1999). Interaction of Methanol with Well-Defined Ceria Surfaces: Reflection/Absorption Infrared Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Temperature-Programmed Desorption Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103** (33), 6984–6997.
- [97] MULLINS, D. R., ROBBINS, M. D., ZHOU, J. (2006). Adsorption and reaction of methanol on thin-film cerium oxide. *Surface Science*, **600** (7), 1547–1558.
- [98] BESTE, A., MULLINS, D. R., OVERBURY, S. H., HARRISON, R. J. (2008). Adsorption and dissociation of methanol on the fully oxidized and partially reduced (111) cerium oxide surface: Dependence on the configuration of the cerium 4f electrons. *Surface Science*, **602** (1), 162–175.

- [99] BRIGGS, D., SEAH, M. P., editori (1990). *Practical Surface Analysis*, Second edition, John Wiley & Sons, Chichester, England. ISBN 978-0471920816.
- [100] SKÁLA, T., ŠUTARA, F., PRINCE, K.C., MATOLÍN, V. (2009). Cerium oxide stoichiometry alteration via Sn deposition: Influence of temperature. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **169** (1), 20–25.
- [101] SKÁLA, T., ŠUTARA, F., ŠKODA, M., PRINCE, K.C., MATOLÍN, V. (2009). Palladium interaction with CeO_2 , Sn–Ce–O and Ga–Ce–O layers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21** (5), 055005.
- [102] SYNCHROTRON ELETTRA. *Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters* [online].
<http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>.
- [103] MATOLÍN, V., MATOLÍNOVÁ, I., SEDLÁČEK, L., PRINCE, K.C., SKÁLA, T. (2009). A resonant photoemission applied to cerium oxide based nanocrystals. *Nanotechnology*, **20** (21), 215706.
- [104] MATSUMOTO, M., SODA, K., ICHIKAWA, K., TANAKA, S., TAGUCHI, Y., JOUDA, K., AITA, O., TEZUKA, Y., SHIN, S. (1994). Resonant photoemission study of CeO_2 . *Physical Review B*, **50** (16), 11340–11346.
- [105] STETSOVYCH, V., PAGLIUCA, F., DVOŘÁK, F., DUCHOŇ, T., VOROKHTA, M., AULICKÁ, M., LACHNITT, J., SCHERNICH, S., ET. AL. (2013). Epitaxial Cubic Ce_2O_3 Films via Ce– CeO_2 Interfacial Reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **4** (6), 866–871.
- [106] DUCHOŇ, T., DVOŘÁK, F., AULICKÁ, M., STETSOVYCH, V., VOROKHTA, M., MAZUR, D., VELTRUSKÁ, K., SKÁLA, T., ET. AL. (2014). Ordered Phases of Reduced Ceria As Epitaxial Films on Cu(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (1), 357–365.
- [107] HÜFNER, S., (2007). *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*. Springer, Berlin Heidelberg. ISBN-10 3-540-68130-2.
- [108] KLIENT, CH., BRZÓSKA, K.-D. (1975). *Základy a metodické problémy desorpční spektrometrie*, Československý časopis pro fyziku [Sekce A], **25**, 345-364.
- [109] REDHEAD, P. A. (1962). Thermal desorption of gases. *Vacuum*, **12** (4), 203–211.
- [110] HABENSCHADEN, E., KÜPPERS, J. (1984). Evaluation of flash desorption spectra. *Surface Science*, **138** (1), L147–L150.

- [111] CHAN, C.-M., ARIS, R., WEINBERG, W.H. (1978). An analysis of thermal desorption mass spectra. I. *Applications of Surface Science*, **1** (3), 360–376.
- [112] CHAN, C., WEINBERG, W. (1978). An analysis of thermal desorption mass spectra. II. *Applications of Surface Science*, **1** (3), 377–387.
- [113] ENGEL, T., ERTL, G. (1979). Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. *Advances in Catalysis*, **28**, 1–78, doi: 10.1016/S0360-0564(08)60133-9.
- [114] EGERTON, R. F. (2005). *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer, NY, USA. ISBN-10 0-387-25800-0.
- [115] PENDRY, J.B. (1974). *Low energy electron diffraction: the theory and its application to determination of surface structure*, Academic Press, London, ISBN 978-0125505505.
- [116] HANYŠ, P. (2011). *Nízkoteplotní oxidace CO na bimetalických strukturách*, Disertační práce, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce: Václav Nehasil.
- [117] NEHASIL, V., MAŠEK, K., MOREAU, O., MATOLÍN, V. (1997). Miniature Electron Bombardment Evaporation Source: Evaporation Rate Measuremet. *Czechoslovak Journal of Physics*, **47** (3), 261–268.
- [118] BRUNELLE, J. P. (1978). Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Pure and Applied Chemistry*, **50** (9-10), 1211–1229.
- [119] MOREAU, F., BOND, G., TAYLOR, A. (2005). Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *Journal of Catalysis*, **231** (1), 105–114.
- [120] ZAHORANOVÁ, T., MORI, T., YAN, P., ŠEVČÍKOVÁ, K., VÁCLAVU, M., MATOLÍN, V., NEHASIL, V. (2015). Study of the character of gold nanoparticles deposited onto sputtered cerium oxide layers by deposition-precipitation method: Influence of the preparation parameters. *Vacuum*, **114**, 86–92.
- [121] KOSMULSKI, M. (2001). *Chemical Properties of Material Surfaces*. Marcel Dekker, Inc., New York, USA. ISBN 0-8247-0560-2.
- [122] RADNIK, J., MOHR, C., CLAUS, P. (2003). On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5** (1), 172–177.

- [123] FUJIMORI, A. (1983). Correlation effects in the electronic structure and photoemission spectra of mixed-valence cerium compounds. *Physical Review B*, **28** (8), 4489–4499.
- [124] KUNG, H. (2003). Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, **216** (1-2), 425–432.
- [125] SUTTIPONPARNIT, K., JIANG, J., SAHU, M., SUVACHITTANONT, S., CHARINPANITKUL, T., BISWAS, P. (2010). Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*, **6** (1), 1-8.
- [126] MOREAU, F., BOND, G. C. (2006). Gold on titania catalysts, influence of some physicochemical parameters on the activity and stability for the oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General*, **302** (1), 110–117.
- [127] FUGANE, K., MORI, T., OU, D. R., SUZUKI, A., YOSHIKAWA, H., MASUDA, T., UOSAKI, K., YAMASHITA, Y., ET. AL. (2011). Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeO_x promoted Pt cathode for fuel cell application. *Electrochimica Acta*, **56** (11), 3874–3883.
- [128] TAKAHASHI, M., MORI, T., YE, F., VINU, A., KOBAYASHI, H., DRENNAN, J. (2007). Design of High-Quality Pt-CeO₂ Composite Anodes Supported by Carbon Black for Direct Methanol Fuel Cell Application. *Journal of the American Ceramic Society*, **90** (4), 1291–1294.
- [129] BABIĆ, B. M., MILONJIĆ, S. K., POLOVINA, M. J., KALUDIEROVIĆ, B. V. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, **37** (3), 477–481.
- [130] ENGELHARD, M. (2004). X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Oxidized and Reduced CeO₂(111) Surfaces. *Surface Science Spectra*, **11** (1), 73.
- [131] ŠKODA, M., CABALA, M., CHÁB, V., PRINCE, K. C., SEDLÁČEK, L., SKÁLA, T., ŠUTARA, F., MATOLÍN, V. (2008). Sn interaction with the CeO₂(111) system: Bimetallic bonding and ceria reduction. *Applied Surface Science*, **254** (14), 4375–4379.
- [132] ŠKODA, M., CABALA, M., MATOLÍNOVÁ, I., PRINCE, K. C., SKÁLA, T., ŠUTARA, F., VELTRUSKÁ, K., MATOLÍN, V. (2009). Interaction of Au with CeO₂(111): A photoemission study. *The Journal of Chemical Physics*, **130** (3), 034703.
- [133] MULLINS, D. R., ALBRECHT, P. M., CHEN, T.-L., CALAZA, F. C., BIEGALSKI, M. D., CHRISTEN, H. M., OVERBURY, S. H. (2012). Water Dissociation on CeO₂(100)

and CeO₂(111) Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (36), 19419–19428.

[134] HARDACRE, C., ROE, G. M., LAMBERT, R. M. (1995). Structure, composition and thermal properties of cerium oxide films on platinum {111}. *Surface Science*, **326** (1-2), 1-10.

[135] SHAW, E. A., ORMEROD, R. M., LAMBERT, R. M. (1992). Oxidation of neodymium overlayers and Nd/Cu alloy films on Cu(111): observation of chemisorbed oxygen on top of NdO_x/Cu(111). *Surface Science*, **275** (3), 157–169.

[136] MULLINS, R. D., OVERBURY, S. H., HUNTLEY, D. R. (1998). Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. *Surface Science*, **409** (2), 307–319.

[137] TANG, J., LAWRENCE, J. M., HEMMINGER, J. C. (1993). X-ray photoemission spectroscopy studies of cerium thin films on transition-metal foils: Ce/Re, Ce/Ir, and Ce/Pt. *Physical Review B*, **47** (24), 16477–16485.

[138] TANG, J., LAWRENCE, J. M., HEMMINGER, J. C. (1993). Structure and valence of the Ce/Pt(111) system. *Physical Review B*, **48** (20), 15342–15352.

[139] BERNAL, S., CALVINO, J. J., GATICA, J. M., LARESE, C., LÓPEZ-CARTES, C., PÉREZ-OMIL, J. A. (1997). Nanostructural Evolution of a Pt/CeO₂ Catalyst Reduced at Increasing Temperatures (473–1223 K): A HREM Study. *Journal of Catalysis*, **169** (2), 510–515.

[140] BERNAL, S., CALVINO, J.J., CAUQUI, M.A., GATICA, J. M., LARESE, C., PÉREZ OMIL, J. A., PINTADO, J. M. (1999). Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM: noble metal) catalysts. *Catalysis Today*, **50** (2), 175–206.

[141] ZAFIRIS, G. S., GORTE, R. J. (1993). Evidence for a Second CO Oxidation Mechanism on Rh/Ceria. *Journal of Catalysis*, **143** (1), 86–91.

[142] MULLINS, D. R., ZHANG, K. Z. (2002). Metal–support interactions between Pt and thin film cerium oxide. *Surface Science*, **513** (1), 163–173.

[143] STEININGER, H., LEHWALD, S., IBACHI, H. (1982). On the adsorption of CO on Pt(111). *Surface Science Letters*, **123** (2-3), 264-282.

[144] MATOLÍNOVÁ, I., JOHÁNEK, V., MYSLIVEČEK, J., PRINCE, K. C., SKÁLA, T., ŠKODA, M., TSUD, N., VOROKHTA, M., MATOLÍN, V. (2011). CO and methanol adsorption on (2×1) Pt(110) and ion-eroded Pt(111) model catalysts. *Surface and Interface Analysis*, **43** (10), 1325–1331.

- [145] CORDATOS, H., BUNLUESIN, T., STUBENRAUCH, J., VOHS, J. M., GORTE, R. J. (1996). Effect of Ceria Structure on Oxygen Migration for Rh/Ceria Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, **100** (2), 785–789.
- [146] BUNLUESIN, T., GORTE, R. J., GRAHAM, G. W. (1997). CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **14** (1-2), 105–115.
- [147] BONDINO, F., COMELLI, G., ESCH, F., LOCATELLI, A., BARALDI, A., LIZZIT, S., PAOLUCCI, G., ROSEI, R. (2000). Structural determination of molecules adsorbed in different sites by means of chemical shift photoelectron diffraction: c(4×2)-CO on Pt(111). *Surface Science*, **459** (1-2), L467–L474.
- [148] RAMSTAD, A., STRISLAND, F., RAAEN, S., BORG, A., BERG, C. (1999). CO and O₂ adsorption on the Re/Pt(111) surface studied by photoemission and thermal desorption. *Surface Science*, **440** (1-2), 290–300.
- [149] SEXTON, B. A., HUGHES, A. E. (1984). A comparison of weak molecular adsorption of organic molecules on clean copper and platinum surfaces. *Surface Science*, **140** (1), 227–248.
- [150] LEE, A. F., GAWTHROPE, D. E., HART, N. J., WILSON, K. (2004). A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{111}. *Surface Science*, **548** (1-3), 200–208.
- [151] EHLERS, D.H., SPITZER, A., LÜTH, H. (1985). The adsorption of methanol on Pt(111), an IR reflection and UV photoemission study. *Surface Science*, **160** (1), 57–69.
- [152] SENANAYAKE, S. D., MULLINS, D. R. (2008). Redox Pathways for HCOOH Decomposition over CeO₂ Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (26), 9744–9752.
- [153] ZHOU, J., MULLINS, D. R. (2006). Adsorption and reaction of formaldehyde on thin-film cerium oxide. *Surface Science*, **600** (7), 1540–1546.
- [154] VICARIO, G., BALDUCCI, G., FABRIS, S., DE GIRONCOLI, S., BARONI, S. (2006). Interaction of Hydrogen with Cerium Oxide Surfaces: a Quantum Mechanical Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (39), 19380–19385.
- [155] AKHTER, S., WHITE, J. M. (1986). A static SIMS/TPD study of the kinetics of methoxy formation and decomposition on O/Pt(111). *Surface Science*, **167** (1), 101–126.

[156] PANJA, C., SALIBA, N., KOEL, B.E. (1998). Adsorption of methanol, ethanol and water on well-characterized Pt-Sn surface alloys. *Surface Science*, **395** (2-3), 248–259.

Zoznam použitých skratiek

arb. u.: ľubovoľné jednotky (arbitrary units)

BE: väzbová energia (Binding Energy)

BSE: späťne odrazené elektróny (Backscattered Electrons)

DFMC: metanolové palivové články (Direct methanol fuel cell)

DFT: Teória funkcionálu hustoty (Density functional theory)

DP: depozícia-precipitácia (Deposition-precipitation)

DR: označenie vzoriek Au/CeO_x/C/Si, u ktorých bolo zlato deponované nakvapnutím roztoku, podkapitola 6.2 (drop)

HAXPES: Fotoelektrónová spektroskopia budená tvrdým röntgenovým žiarením (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)

HRTEM: Transmisná elektrónová mikroskopia s vysokým rozlíšením (High-resolution Transmission Electron Microscopy)

IEP: izoelektrický bod (isoelectric point)

IM: označenie vzoriek Au/CeO_x/C/Si, u ktorých bolo zlato deponované ponorením vzorky do roztoku, podkapitola 6.2 (immersion)

IMFP: stredná voľná dráha elektrónov v pevnej látke (Inelastic Mean Free Path)

L: Langmuir; jednotka expozície molekulami plynu ($1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr za } 1 \text{ s} \sim 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa za } 1 \text{ s}$)

LEED: Elektronová difrakcia nízkoenergetických elektrónov (Low Energy Electron Diffraction)

MEBES: typ vyparovadla, kde je deponovaný materiál ohrievaný dopadom elektrónov (Micro Electron Beam Evaporation Source)

MB: Metóda molekulárnych zväzkov (Molecular Beams)

ML: monovrstva (monolayer)

MSB: laboratórium optickej dráhy materiálového výzkumu na synchrotróne Elettra v Terste (Materials Science Beamline)

NIMS: National Institute for Materials Science (Tsukuba, Japonsko)

OSC: vlastnosť materiálu viazať a poskytovať kyslík (Oxygen Storage Capacity)

PEMFC: palivové články s polymérovou membránou (Polymer membrane fuel cell)

PES: Fotoelektrónová spektroskopia (Photoelectron Spectroscopy)

QMS: kvadrupólový hmotnostný spektrometer (Quadrupole Mass Spectrometer)

RF (magnetron sputtering): magnetrónové naprašovanie s použitím zdroja s vysokofrekvenčným striedavým signálom (radio-frequency magnetron sputtering)

RPES: Rezonančná fotoelektronová spektroskopia (Resonant Photoelectron Spectroscopy)

RT: izbová teplota (room temperature)

RTG: röntgenové žiarenie (X-radiation)

SAED: Experimentálna technika v rámci metódy HRTEM (Selected Area Electron Diffraction)

SOFC: palivové články s tuhými oxidmi (Solid oxide fuel cell)

SE: sekundárne elektróny (Secondary Electrons)

SEM: Rastrovacia elektrónová mikroskopia (Scanning Electron Microscopy)

SRPES: Fotoelektronová spektroskopia budená synchrotronným žiarením (Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy)

TDS: Termodesorpčná spektroskopia (Thermal Desorption Spectroscopy)

TEM: Transmisná elektrónová mikroskopia (Transmission Electron Microscopy)

UHV: ultravysoké vakuum, tlak $< 10^{-8}$ Pa (Ultra High Vacuum)

WGS: konverzia vodného plynu (Water Gas Shift)

XPS: Röntgenová fotoelektronová spektroskopia (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Zoznam tabuliek

Tabuľka 6.1: Zoznam a parametre prípravy skúmaných Au/CeO _x /Si vzoriek.....	37
Tabuľka 6.2: Charakteristiky zlatých častíc na vzorkách Au/CeO _x /Si, získané pomocou analýzy SEM obrázkov a XPS spektier.....	41
Tabuľka 6.3: Zoznam pripravených Au/CeO _x /C/Si a Pt/CeO _x /C/Si vzoriek a parametre ich prípravy.....	48
Tabuľka 6.4: Parametre pri depozícii zlata na vzorky Au/CeO _x /C/Si a charakteristika deponovaných zlatých častíc (získané z analýzy SEM a XPS dát).....	52
Tabuľka 6.5: Hodnoty pomerov Ce ³⁺ / Ce ⁴⁺ získaných z Ce 3d XPS spektier Au/CeO _x /C/Si a Pt/CeO _x /C/Si vzoriek.....	62
Tabuľka 7.1: Zoznam pripravených CeO _x /Pt(111) vzoriek s rôznymi hrúbkami deponovaného oxidu céru.....	66
Tabuľka 7.2: Prehľad a označenie vzoriek, na ktorých boli vykonané adsorpčné a desorpčné experimenty s CO, skúmaných v pokapitole 7.1.....	70
Tabuľka 7.3: Prehľad a označenie vzoriek, na ktorých boli vykonané adsorpčné a desorpčné experimenty s CH ₃ OH a CO, skúmaných v podkapitole 7.2.....	79
Tabuľka 7.4: Prehľad medziproduktov metanolu identifikovaných v SRPES spektrách vzoriek na systémoch Pt(111) a CeO _x /Pt(111) pri jeho rozklade.....	86
Tabuľka 7.5: Väzbové energie fotoelektrónových pík v spektrách C 1s prislúchajúcich jednotlivým medziproduktom pri dekompozícii metanolu na vzorkách Pt(111), CeO _x /Pt(111) a CeO ₂ /Pt(111) z obrázkov 7.12 a 7.14.....	90
Tabuľka 7.6: Prehľad a označenie vzoriek, na ktorých boli vykonané adsorpčné a desorpčné experimenty s CH ₃ OH, skúmaných v podkapitole 7.3.....	112
Tabuľka 7.7: Charakteristika desorpčných pík (teplota maxima T_{max} , prípadne plocha desorpčného píku) CH ₃ OH, CO a H ₂ zaznamenaných pri rozklade metanolu na vzorkách Pt(111) a CeO _x /Pt(111).....	116